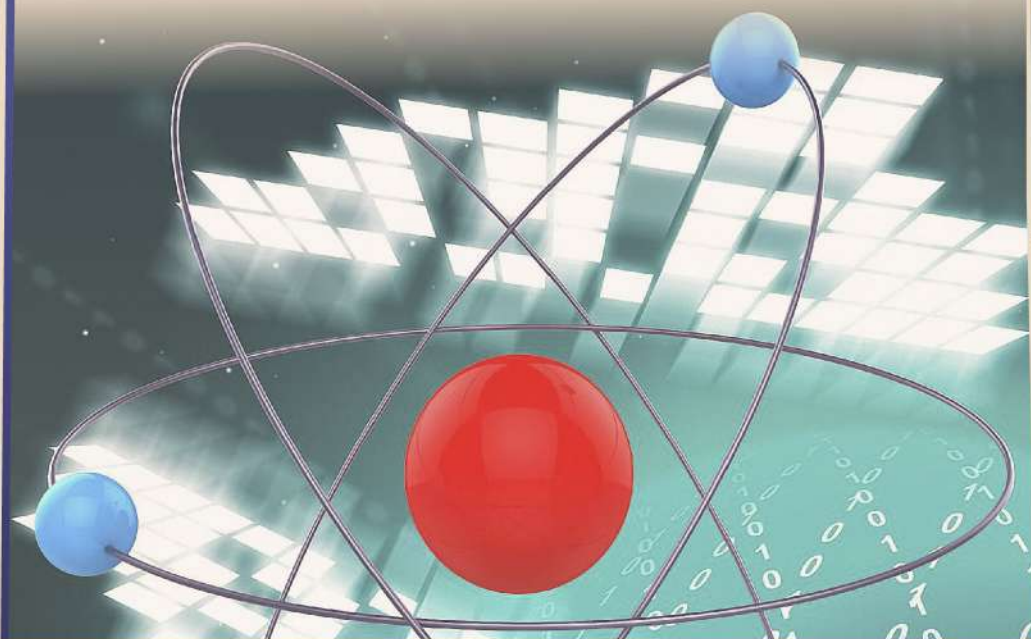


Э.Е. Копишев



ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Астана, 2017

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ЕВРАЗИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Л.Н. ГУМИЛЕВА**

Э.Е. КОПИШЕВ

**ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ
В НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Астана, 2017

УДК 541.64+648.744
ББК 35.7/я
К65

*Рекомендовано к печати
Ученым советом ЕНУ им. Л.Н. Гумилева
протокол №10 от 30. 03. 2017*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Сулейменов И.Е., кандидат химических наук Сафаров Р.З., кандидат химических наук Носенко Ю.Г.

Копишев Э.Е.

К65 Гидрофильные полимеры в нанотехнологии. Учеб. пособие – Астана: 2017. – 136 с.,

ISBN 978-9965-31-839-9

В учебном пособии рассматриваются возможные пути становления нового научного направления – нанoeлектроники, основанной на использовании гидрофильных полимеров. В нем намечены пути решения основной задачи современной нанотехнологии – создания нанокomпьютера, элементы которого имеют размеры порядка молекулярных.

Показано, что современные тенденции, выражающиеся в непрерывном уменьшении размеров отдельного элемента, выполняющего логические операции, в ближайшее время потребует качественного пересмотра подходов к физической реализации таких элементов. Один из наиболее перспективных путей реализации логики зарядов связан с использованием синтетических полиэлектролитов - гидрофильных полимеров, сходных с теми, что отвечают за хранение и переработку информации в живой природе. Обоснован вывод о перспективности развития информационной и вычислительной техники на квазибиологической основе.

Предназначено для широкого круга специалистов в различных областях естественных и гуманитарных наук. Может быть полезна докторантам, аспирантам, а также студентам старших курсов, обучающимся по специальностям, затрагивающим вопросы физической химии полимеров, информатику, радиоэлектронику, вопросы развития нанотехнологии и т.д.

ISBN 978-9965-31-839-9

УДК 541.64+648.744

© Копишев Э.Е. , 2017
© ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 2017

Введение

Проблемы нанотехнологии и нанoeлектроники вынесены сегодня на очень широкое обсуждение. Их рассматривают в правительственных учреждениях ведущих стран мира, о них пишут СМИ; мощная информационная поддержка и значительные финансовые вложения перенацеливает на это направление значительные научные силы, ранее задействованные в других областях науки и техники.

Сейчас в проектах, так или иначе связанных с нанотехнологией, работают физики, химики, биологи, математики, а также специалисты в различных технических дисциплинах. Это, помимо очевидных субъективных факторов, определяется и сугубо объективными обстоятельствами: нанотехнология в современной трактовке этого термина является подлинно междисциплинарным направлением. Его наиболее впечатляющие успехи приходятся на стык наук, что, впрочем, не может вызывать удивления. Общеизвестно, что наиболее значимые научные результаты последних десятилетий появились в результате сотрудничества специалистов различного профиля.

Соответственно, проекты в области нанотехнологии сталкиваются с теми же самыми трудностями, что возникали, и будут возникать при формировании любых междисциплинарных программ. Многоплановые интересы участников таких проектов приводят к огромным трудностям в выборе приоритетных направлений, весьма сложно очертить круг идей, способных стать действенной платформой междисциплинарной кооперации того или иного характера.

В связи с этим существует потребность в изданиях, где обсуждаются не только и столько уже полученные результаты, но и возможные пути для продвижения вперед. Такого рода издания периодически появлялись на протяжении всей истории развития науки и некоторые из них оставили в ней заметный след (Эрлангенская программа 1872 года, в которой Ф. Кляйном были намечены подходы к упорядочению математического знания, знаменитые проблемы Гильберта и т.д.). Нельзя не отметить, что и сама нанотехнология обязана своим появлением монографии К. Дрексlera [1], носившей заведомо программный характер, так как в ней только намечались подходы к созданию систем, функционирующих на молекулярном уровне организации материи.

Потребность в изданиях, в той или иной степени носящих «программный» характер диктуется, в том числе, и нуждами образования. В особенности это верно для современного состояния дел в области нанотехнологии и наноэлектроники. Такие учебные пособия как [2] представляют собой по большей части изложение уже устоявшихся результатов, полученных в различных дисциплинах ранее. Это, разумеется, необходимая основа, но ее одной недостаточно для того, чтобы нацелить магистрантов и студентов старших курсов на участие в проектах, связанных с нанотехнологией и наноэлектроникой. В то же время, как показывает недавний опыт химического факультета КазНУ им. аль-Фараби, Алма-атинского института энергетики и связи, а также некоторых других высших учебных заведений СНГ, именно участие магистрантов и дипломантов в осуществлении проектов нанотехнологической направленности в состоянии обеспечить появление необходимого для этой нарождающейся отрасли кадрового потенциала.

Если говорить о сугубо утилитарной стороне дела, издания, отчасти носящий программный характер, могут служить – и часто служат – той основой, на которой формулируются темы дипломных работ, магистерских диссертаций и т.д. Вероятно, нет необходимости развернуто доказывать, что это особенно актуально для нанотехнологии и наноэлектроники. Многие кафедры различных вузов как в России, так и в Казахстане только недавно приступили к выполнению работ в указанных выше областях, и пока не располагают соответствующим методическим и информационным обеспечением в полной мере.

Издание обзорно-программного характера в области нанотехнологий оправдано еще по одной причине. Вряд ли будет преувеличением сказать, что современные концепции в этой области представляют собой некий набор сверхзадач, а наноэлектроника по-прежнему остается скорее, выражаясь современным языком, метапроектом, нежели устоявшейся дисциплиной. Ясное понимание целей в такой ситуации, очевидно, более чем необходимо.

Пониманию целей, в свою очередь, всегда способствовало наличие некоего, пусть и отдаленного аналога ожидаемого результата. Поэтому уместно подчеркнуть, что нанотехнологические системы, в которых сборка конечного продукта осуществляется, выражаясь словами Р. Фейнмана, «атом за атомом», известны уже давно. Это – не что иное, как живые клетки, в которых

«программирование», как известно, осуществляется на молекулярном уровне, а сборка основных составляющих элементов осуществляется именно «атом за атомом». Наиболее известным примером этому служат процессы дупликации ДНК и РНК.

Эти биологические молекулы хорошо известны, вплоть до того, что знаменитая двойная спираль фигурирует в логотипах некоторых фирм. Намного менее известно, что ДНК и РНК относятся к классу гидрофильных полимеров, изучение которого было и остается прерогативой физической химии водорастворимых полимеров.

Более того, исследователи, работавшие в рамках дисциплины, со времени ее становления, пришедшегося на 30-е годы прошлого века, отчетливо понимали важность проводимых ими исследований, для понимания процессов, протекающих в биологических системах. Так, в [3] отмечается, что в еще в 1938-1939 годах В. Керн (W. Kern), студент Германа Штаудингера (Herman Staudinger), опубликовал серию работ, посвященных изучению изменений, протекающих в растворе полиакриловой кислоты в процессе ее нейтрализации. Результаты данных исследований впоследствии были обобщены в монографии [4]. Штаудингер, по мнению Г. Моравца [3], достаточно наивно, рассматривал возможность использования свойств этой ионизованной цепной молекулы, для моделирования поведения протеинов. Однако указанная тенденция со временем встала на прочную основу и уже в монографиях [5,6], посвященных проблемам молекулярной биофизики, изложение результатов, полученных в области физической химии водорастворимых полимеров, занимает более чем весомое место. В свою очередь, в учебных пособиях по физике и физической химии полимеров (например, [7]) значительное место также уделяется рассмотрению проблем, пограничных с молекулярной биофизикой. Более подробно этот вопрос рассматривается в [8].

Принципы нанотехнологии, в конечном счете, нацелены на «сборку» тех или иных материалов на молекулярном уровне (по крайней мере, именно эти идеи были заложены в основополагающие работы К. Дрексlera [1]). Именно эту нацеленность отражает, например, представление о молекулярном ассемблере и других наномашинах, которые только начинают внедряться в практику. Но, как это не могло бы показаться удивительным на первый взгляд, очень похожие принципы реализованы в живой природе, а

инструменты для их понимания во многом представляет физическая химия гидрофильных полимеров.

Принимая во внимание предысторию вопроса, представляется закономерным, что методы физической химии водорастворимых полимеров должны оказаться востребованными для нанотехнологии в целом и наноэлектроники в частности. Более подробно этот тезис раскрывается в разделе 1, где затрагиваются ключевые проблемы современной нанотехнологии.

Завершая предисловие, еще раз подчеркнем, что учебное пособие в основном предназначено для того, чтобы предоставить возможность ориентироваться в проблемах, которые пока остаются не решенными, но либо представляют исключительно высокий практический интерес, либо уже близки к решению. Именно этим продиктован выбор материала, нашедшего отражение в данном издании.

Очень многие вопросы остались за рамками учебного пособия. Так, в настоящее время весьма успешно продвигаются работы, направленные на создание лекарственных наносистем и подробно освещенных, например, в последнем докладе Е.Ф. Панарина [9]. Исследования такого рода по существу остаются в рамках традиционных тематик химии высокомолекулярных соединений, хотя и проводимых на стыке с медициной; информацию о них удобнее почерпнуть из специализированной литературы.

1 Нанотехнология: сверхзадачи

Говорить о сверхзадачах, рассматривая проблемы нанотехнологии, представляется вполне уместным. По существу, все это направление родилось именно из вполне конкретной сверхзадачи (если не сказать – мечты о «сборке вещей атом за атомом»), сформулированной К. Дрекслером в работах, опубликованных еще в 80 годах [1].

На сегодняшний день можно выделить несколько значимых проблем, которые стоят перед нанотехнологией. Одна из них остается самым тесным образом связанной с молекулярным ассемблером и конкретными возможностями его применения. Именно, ряд последних сообщений свидетельствует о том, что уже становится реальным создание инструментов, способных проникать через стенки живой клетки и осуществлять определенные манипуляции внутри нее [10,11]. Существуют и более простые методы использования наноразмерных частиц, например, уже упоминавшиеся во введении лекарственные препараты, где использование таких размеров позволяет добиться значимого лечебного эффекта. Такого рода примеры можно продолжать очень долго, и для целей данного пособия важно отметить, что именно они послужили основой для распространенного в настоящее время определения нанотехнологии. В соответствии с ним, критерием, позволяющим отличить исследования в области нанотехнологий от прочих, является появление новых свойств у материалов, особенности структуры которых характеризуются существованием наноразмерных частиц или иных элементов. Например, это могут быть наночастицы, вкрапленные в полимерную матрицу, или образующие комплекс с гидрофильными полимерами, находящимися в растворенном или взвешенном состоянии.

Такая формулировка, безусловно, является намного более широкой, чем первоначальная сверхзадача, сформулированная К. Дрекслером, а ее появление непосредственно отражает расширение задач, относящихся к компетенции нанотехнологии и обоснованное стремление многих научно-исследовательских групп проводить изыскание на стыке ранее решаемых задач и новых перспективных направлений.

В связи с этим в дальнейшем представляется целесообразным говорить о нанотехнологии в широком и узком смысле. При этом под

нанотехнологией в первоначальном (или узком) смысле в данном пособии будет пониматься дисциплина, обеспечивающая решение научно-технических или иных задач за счет такого функционирования молекулярных структур, в котором отдельные атомы или их группы можно уподобить узлам машины или механизма.

Под такое определение полностью попадает вторая сверхзадача, которая активно решается в настоящее время. Ее можно кратко охарактеризовать как «создание нанокomпьютера». Это, несколько жаргонное выражение охватывает весьма широкий круг проблем, в частности, в качестве одной из самых первых задач на данном направлении рассматривается создание систем, способных производить вычисления (или логические операции) за счет перестройки структур молекулярного уровня организации. Так, недавно в СМИ широко освещались результаты японских исследований, создавших молекулярную структуру, вращение которой отвечает проведению логических операций. По имеющимся сообщениям, данная структура представляет собой комплекс из 17 молекул duroхинона, образованный водородными связями. Одна из молекул расположена в центре комплекса и выполняет функцию подачи команд, ее поворот отвечает 4 «логическим» уровням.

О таких структурах можно говорить как о молекулярных процессорах или нанопроцессорах, именно в этом смысле в данном пособии будет использоваться термин «нанопроцессор».

Разработка нанокomпьютеров уже сейчас может рассматриваться как один из главных научно-технических вызовов 21-го века. Существует так называемый закон Мура, который отражает уменьшение размеров отдельного элемента, выполняющего логические операции с течением времени. В соответствии с ним уже в ближайшие десятилетия их размер должен отвечать размеру отдельной молекулы.

Разумеется, пользоваться аппроксимациями можно только с достаточной осторожностью, но в данном случае предсказание не вызывает сомнений. В создании нанотехнологических систем имеется насущная потребность, так как полупроводниковая элементная база практически полностью исчерпала запас развития, когда дальнейшее уменьшение размеров становится невозможным. Более подробно об этом будет говориться в последующих разделах, но основное рассуждение весьма прозрачно и его можно дать здесь.

Уменьшение размеров элемента, работа которого обеспечивается протеканием электрического тока, автоматически означает уменьшение амплитуды сигнала. При достижении наноразмеров амплитуда управляющих токов становится настолько малой, что само понятие «ток» по существу теряет смысл – можно говорить только о перемещении отдельных зарядов.

Системы, осуществляющие запись и хранение информации при помощи перемещения отдельных зарядов существуют в природе. Это биологические макромолекулы, а точнее функциональные единицы клеток, обеспечивающих дупликацию ДНК и синтез других соединений. Они функционируют совсем иначе, нежели полупроводниковая техника, и на основании только самых общих соображений можно сделать вывод, что дальнейшее увеличение быстродействия уже становится возможным только при принципиальном изменении подходов к записи и хранению информации. Именно в этом аспекте в работах [12-14] прогнозировалось возникновение информационной и вычислительной техники на квазибиологической основе.

По-существу современная вычислительная техника сталкивается с необходимостью осуществить диалектический переход из количества в качество. Нанoeлектроника – это системы, работающие на другом уровне организации материи, что и отличает их от известных.

Указанный переход сопровождается целым рядом проблем, которые не имели аналогов при работе с техникой на полупроводниковой элементной базе. Одна из них связана с записью информации в структуры молекулярного уровня организации и ее последующим считыванием. Данная проблема далеко не ограничивается сложностью работы с элементами исключительно малого размера. Молекулы, как известно, находятся в постоянном тепловом движении, поэтому вопрос об энергии записывающего воздействия приобретает совсем другой характер, нежели по отношению к хорошо известным полупроводниковым элементам. Упрощенно говоря, для записи информации необходимо как-то воздействовать на молекулярную структуру, причем существует вполне определенный количественный показатель, разграничивающий воздействия по энергии (kT). Если энергия внешнего воздействия существенно превышает kT , то, с одной стороны, это позволяет обеспечить такой режим записи информации,

при котором тепловые флуктуации не будут вносить ошибок. Но с другой стороны, это означает, что почти каждая молекула системы приобретает энергию, намного превышающую тепловую, эту энергию необходимо выводить из системы для совершения следующих операций, т.е. миниатюризация заведомо становится вопросом термодинамики. Вопрос о соотношении энергетических и информационных характеристик системы, обсуждавшийся, например, в [15-17], перестает носить отвлеченный характер и приобретает прямое практическое значение.

Уместно подчеркнуть, что, в принципе существует возможность записи информации в систему за порогом kT . Данный вопрос долгие годы дискутировался в литературе, посвященной вопросам воздействия слабых и сверхслабых полей на биологические системы. (В основном они поднимались в области гелиобиологии [18,19]). Интерпретации механизма такого воздействия до самого последнего времени не существовало. Это давало повод для достаточно острой критики усилий во всем данном научном направлении [20], несмотря на наличие огромного пласта экспериментальных данных, доказывающих существование выраженного воздействия, например, вариаций геофизических полей на поведение живых организмов самой различной таксономической принадлежности. Обзор работ по данному направлению можно найти в цитированных монографиях [18,19].

Однако, полученные сравнительно недавно результаты позволяют сделать вывод, что воздействие сверхслабых полей на физико-химические системы протекает по механизмам, объяснимым в рамках аналогий между, скажем, отдельной молекулой полиэлектролита в растворе и нейронной сетью. Этот вывод находится в соответствии с предположениями, высказанными в [18,19] и отчасти обоснованными в [21], согласно которым воздействие сверхслабых полей на физико-химические и биологические системы имеет информационную природу. Именно по этой причине в данное пособие включено несколько разделов посвященных нейронным сетям и их аналогам в физической химии. Там же обсуждаются возможности использования нейронных сетей для записи информации в структуры молекулярного уровня.

Перспективность такого подхода определяется следующими соображениями. Как известно, нейронные сети обладают так называемой толерантностью к ошибкам, причем последние могут

быть связаны не только с искажениями входного сигнала, но и со сбоями в работе самих элементов сети. Поэтому если записывать информацию не в отдельную молекулу, в образованную ими сеть сразу, то возникает принципиальная возможность избежать трудностей, обусловленных кТ-фактором. Указанный вопрос также обсуждается в данном пособии. Более того, существует возможность организовать нейронную сеть химическими методами, точнее реализовать ее в процессе синтеза, что позволяет существенно упростить сам процесс изготовления элементов нанокomпьютера. В качестве примера использования подхода, в котором работоспособные наноэлементы не «собираются», а «синтезируются», в пособии рассматривается принцип действия новых телеэкранов на основе полиэлектролитов, которые, в перспективе, позволяют поставить вопрос о развитии полноценного трехмерного телевидения.

Таким образом, как бы это не казалось странным на первый взгляд, проблематика нейросетевых методов самым тесным образом сплетается с задачей создания нанокomпьютерной техники. Следующее «царство» вычислительных систем, о которых пишет А.Н.Горбань [22], не может принципиально не отличаться от существующей техники и по принципам работы, и по принципам записи и обработки информации.

Использование нейросетевых методов, разумеется, еще больше сближает вычислительную технику на прогнозируемых принципах с биологическими системами. В этом отношении использование полиэлектролитов – веществ, обеспечивающих переработку информации в живой природе – представляется более чем естественным, особенно, если вспомнить методы и идеи некогда популярной бионики. В этом отношении прогнозируемое постепенное приближение принципов действия вычислительных систем к тем, на которых основывается работа головного мозга, приобретает черты реальности. Все это, разумеется, – дело будущего. Однако уже сейчас просматриваются возможности для создания целого ряда устройств, рассматриваемых в данном пособии, принципы действия которых достаточно близки к рассмотренным выше. Это обстоятельство представляется также весьма важным. Во-первых, такого рода устройства доказывают реалистичность программ по созданию нанокomпьютерной техники на основе полиэлектролитов. Во-вторых, эти возможности наглядно

показывают, что принципы наноэлектроники способны очень быстро распространиться на многие области техники (связь, системы воспроизведения изображений и многое другое).

Сказанное позволяет сделать основной вывод данного раздела. Наноэлектроника – только в силу необходимости манипулирования отдельными зарядами – в той или иной степени отвечает прогнозируемому сближению вычислительной техники с биологическими системами обработки и хранения информации. Следующее «царство» вычислительной техники представляется куда более обширным, чем это может показаться на основании анализа работ по одной только нейрокомпьютерной технике. Наноэлектроника ставит самые настоящие сверхзадачи, значение которых трудно переоценить.

2 Физико-химическая информатика как новое научное направление

Целый ряд достижений современной физической химии, биологии, а также многочисленные экспериментальные результаты, полученные в области изучения отклика различных физико-химических и биологических систем на сверхслабые воздействия, позволяют поставить вопрос о развитии нового научного направления – физико-химической информатики. Обоснование данного тезиса составляет цель настоящего раздела.

Информационный аспект физико-химических исследований весьма наглядно прослеживается, в области воздействия факторов космической погоды на события в биосфере [19], на поведение таких физико-химических систем, как реакция Пиккарди [23], а также ряд ее аналогов, открытых в последние десятилетия [24]. Многими авторами в настоящее время признано, что воздействие факторов космической погоды на биологические объекты носит информационный характер [25]. В противном случае не удастся преодолеть многочисленные затруднения, наиболее известным из которых является так называемая кТ–проблема биофизики [21].

Указанная проблема возникает из-за существенной разности в энергиях, вносимых в систему внешними воздействиями (например, вследствие вариаций факторов космической погоды) и энергией теплового движения молекул, в том числе молекул раствора. На первый взгляд, тепловое движение молекул, обладающее намного большими энергиями, нежели вклад внешних источников, делает невозможным существование и наблюдение какого-либо отклика биологических физико-химических и других систем на вариации геомагнитного поля. Целый ряд экспериментальных наблюдений, проводимых уже более полувека в различных странах мира, показывает, что это не так [19;26-28]. Выраженный отклик наблюдался для систем самой разной природы [19;26-28], подробный список литературы по данному вопросу можно найти, например, в [29].

До недавнего времени исследования, проводимые в области воздействия космической погоды на биосферу, представляли преимущественно академический интерес (исключение составляет прогнозирование неблагоприятных условий для старта пилотируемых летательных аппаратов и т.д.), точнее, они не использовались в

технических целях. Самые общие соображения, связанные с разработкой информационных технологий следующего поколения (преимущественно нейрокомпьютерной техники), заставляют обратить на исследования указанного выше характера самое пристальное внимание уже с сугубо практической точки зрения. А именно, низкая энергетика передачи сигналов здесь становится решающим преимуществом, позволяя, в перспективе, не только снизить потребление мощности, но и существенно повысить быстродействие информационных систем, основанных на использовании нейросетевых принципов.

В свою очередь, создание нейронных сетей (и далее, нейрокомпьютеров и соответствующих информационных систем) на основе сравнительно дешевых полимерных ИТ-материалов [30] уже является вполне реалистической задачей. Использование именно таких материалов представляется наиболее перспективным для развития информационных технологий следующего поколения по нескольким причинам. Главная из них состоит в возможности непосредственного синтеза структур, содержащих гигантские количества искусственных нейронов. Аргумент в пользу такого заключения состоит в следующем: нейронная сеть состоит из одинаковых элементов, причем некоторый разброс в их характеристиках не играет существенной роли. Следовательно, отыскав способ передачи химических сигналов от одного элемента структуры к другому, можно ставить вопрос о направленном синтезе системы содержащих большое количество элементов, число которых ограничивается только объемом реакционной смеси.

В частности, реалистической задачей является прямой синтез нейронной сети, содержащей такое же число нейронов, как и человеческий мозг (т.е. 10^{11} элементов). Данный факт является одним из наиболее весомых стимулов для проведения исследований в области как физико-химической информатики, так и теории нейронных сетей как таковой (как отмечалось в работах Н.А. Горбаня, таким стимулом была и остается давняя мечта человечества о личном бессмертии, существенное продвижение к которой обеспечивается созданием именно нейронной сети, сопоставимой по числу элементов с человеческим мозгом).

Методики синтеза структурированных систем в настоящее время уже достаточно хорошо отработаны; это, в частности, матричная полимеризация. С этой же точки зрения существенный интерес

представляет изучение явлений самоорганизации в системах на основе полимерных гидрогелей (изучавшиеся, в частности, в работах акад. РАН В.А. Кабанова [31;32]), а также явлений структурирования непосредственно водных растворов полиэлектролитов. Такие исследования, основанные на предсказаниях, вытекающих из недавно установленного обобщенного закона Фуосса [33-35], показали, что раствор полиэлектролита только условно может рассматриваться как гомогенная фаза. В действительности он представляет собой намного более сложную систему [8], применительно к которой уже недостаточно существующих представлений о ближнем и дальнем порядках, на основе которых традиционно интерпретируется различие между жидкостью и твердыми телами.

Выводы относительно структурирования растворов полимеров (преимущественно полиэлектролитов) можно сделать также на основании цикла работ, выполненных под руководством акад. АН РУз С.Ш. Рашидовой и обобщенных в [36]. На основании этих работ также можно заключить, что раствор обладает вполне определенным строением, которое отчасти сохраняется при переходе в твердую фазу.

Существуют и другие, причем весьма многочисленные, примеры работ, показывающих существование огромного потенциала процессов самоорганизации в полиэлектролитных системах для создания заданных структур. Это, подчеркнем еще раз, делает правомочной постановку вопроса о прямом синтезе нейронных сетей, содержащих гигантское количество **одинаковых** элементов.

Первым вопросом, который возникает при рассмотрении «искусственного мозга», разумеется, является принцип работы самого синтетического нейрона. Он отчасти обсуждался в [30;37], и теперь данный принцип целесообразно проанализировать, отталкиваясь от самых общих представлений о передаче химических сигналов.

Как известно [22;38;39], одним из наиболее важных элементов формального нейрона, достаточно полно отражающего функционирование биологического прототипа, является адаптивный сумматор, выполняющий операцию:

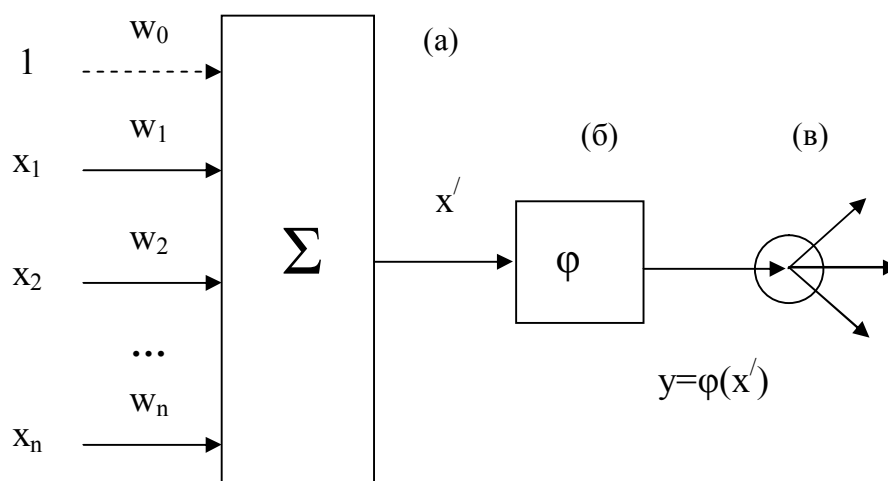
$$x' = w_1x_1 + w_2x_2 + \dots + w_nx_n \quad (1)$$

где x_n - сигналы, поступающие на входы адаптивного сумматора (собственно они и обеспечивают распространение информации по нейросети), x' - выходной сигнал адаптивного сумматора, далее поступающий на нелинейный преобразователь, w_n - весовые коэффициенты или «веса», с помощью изменения которых осуществляется, в частности, запись информации в нейросеть посредством ее обучения.

Место адаптивного сумматора в схеме формального нейрона иллюстрирует рисунок 1. В его состав входят нелинейный преобразователь сигнала (рисунок 1, б), описываемый функцией, которая может быть идентичной для всех нейронов сети [22]:

$$y = \varphi(x) \quad (2)$$

и точка ветвления (рисунок 1, в). Собственно адаптивный сумматор помечен на рисунке 1 литерой «а».



а – адаптивный сумматор, б - нелинейный преобразователь сигнала, в – точка ветвления

Рисунок 1 – Схема стандартного формального нейрона

Формальный нейрон удобно представить также в виде схемы, более близкой к биологическому аналогу (рисунок 2). Схему рисунка 1 удобно использовать для пояснения работы нейронных сетей, схему рисунка 2 – для пояснения аналогий с биологическим нейроном.

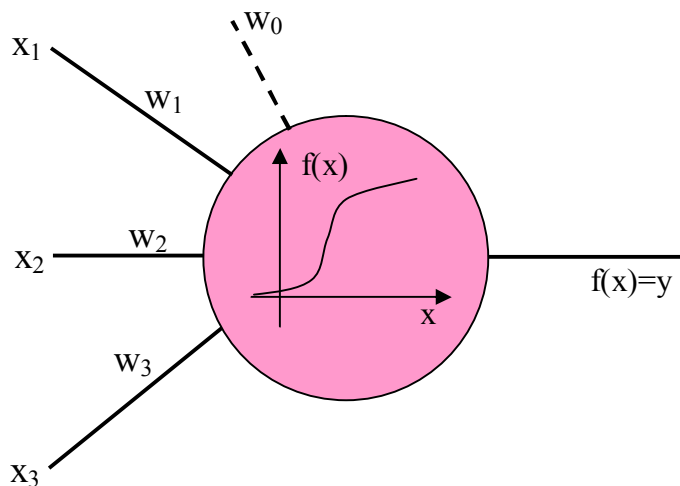


Рисунок 2 – Схема формального нейрона, приближенная к биологическому аналогу; пунктиром показана связь, отвечающая неоднородному адаптивному сумматору

Формальный нейрон, как это следует из названия, имеет прототипом свой биологический аналог. А именно, каждый биологический нейрон (рисунок 3) представляют собой разновидность клетки, обладающую отростками – нервными волокнами двух типов. По *дендритам* передаются принимаемые импульсы, а единственный аксон обеспечивает передачу импульса к другим клеткам. *Аксон* контактирует с дендритами других нейронов через особые образования – синапсы, состояние которых влияет на амплитуду импульса.

Функции, выполняемые синапсами, поясняют происхождение весовых коэффициентов w_i в модели формального нейрона. А именно при прохождении через синапс амплитуда импульса меняется в определенное число раз, которое можно назвать весом синапса [22;38;39]. Импульсы, поступившие к нейрону одновременно по нескольким дендритам, суммируются, что отражает адаптивный сумматор, входящий в модель формального нейрона [22; 38;39]. Если суммарный импульс превышает некоторый порог, нейрон возбуждается, формирует собственный импульс и передает его далее по аксону. Важно отметить, что веса синапсов могут изменяться со

временем, а значит, меняется и поведение соответствующего нейрона. Именно это свойство лежит в основе работы нейронных сетей, а точнее их способности к обучению, в ходе которого осуществляется настройка весовых коэффициентов [15;22; 38;39].

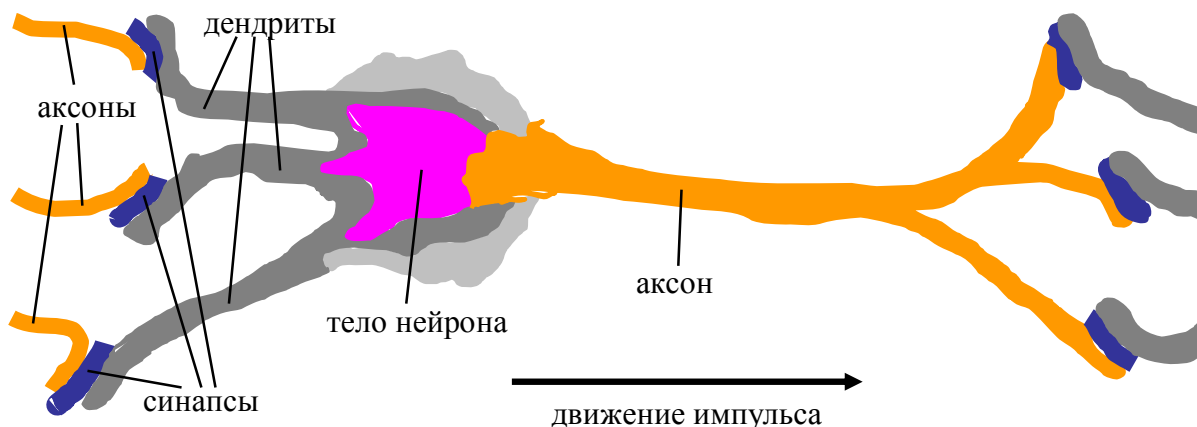


Рисунок 3 – Схема биологического нейрона

Итак, искусственная нейронная сеть (ИНС), часто называемая просто нейронной сетью [15;22], представляет собой набор нейронов, соединенных между собой. Как правило, передаточные функции всех нейронов в нейронной сети фиксированы, а веса являются параметрами нейронной сети и могут изменяться; именно этот фактор, подчеркнем еще раз, определяет ее способность к обучению [15;22]. Некоторые входы нейронов выполняют функции внешних входов нейронной сети. Соответственно, в качестве выходов сети в целом используются выходы определенной совокупности нейронов [15;22]. Подавая определенную совокупность сигналов на входы нейронной сети, можно получить некоторую совокупность выходных сигналов. Таким образом, работа нейронной сети, как и любого другого устройства, рассматриваемого, в рамках теории электрической связи, состоит в преобразовании совокупности входных сигналов в выходные.

Архитектура нейронных сетей отличается большим разнообразием. Как отмечает Н.А. Горбань [22], следуя работам которого здесь преимущественно ведется изложение, сети можно составлять, комбинируя нейроны как угодно. Существует несколько типовых схем, одна из которых рассматривается ниже. Для иллюстрации работы нейронных сетей была выбрана именно она, как наиболее удобная для демонстрации возможности создания аналога

нейронной сети на основе полимерных гидрогелей, а также проведения аналогий с использованием нейронных сетей для интерпретации функционирования социально-экономических систем.

В слоистых сетях нейроны, как следует из названия, расположены послойно (рисунок 4). Нейроны первого слоя получают входные сигналы, преобразуют их и через точки ветвления передают нейронам второго слоя. Далее срабатывает второй слой и т.д. до k -го слоя, который выдает выходные сигналы для интерпретатора и пользователя. Если не оговорено противное, то каждый выходной сигнал i -го слоя подается на вход всех нейронов $i+1$ -го. Число нейронов в каждом слое может быть любым и никак заранее не связано с количеством нейронов в других слоях. При стандартном способе подачи входных сигналов каждый из нейронов первого слоя получает все без исключения входные сигналы. Особое распространение получили трехслойные сети, в которых каждый слой имеет свое наименование: первый - входной, второй - скрытый, третий - выходной.

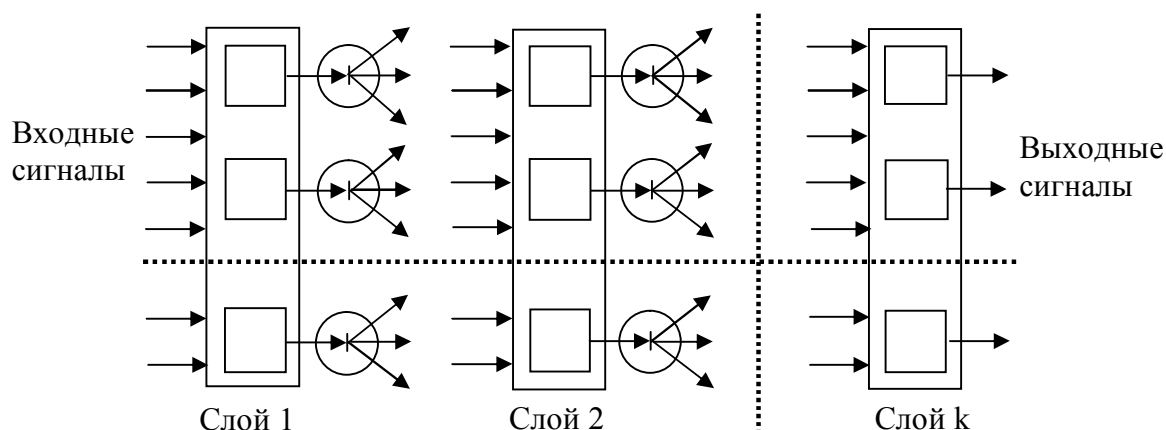


Рисунок 4 – Слоистая нейронная сеть

Как уже отмечалось, одной из наиболее эффективных областей практического применения нейронных сетей в настоящее время является распознавание образов. При этом термин «распознавание» здесь применяется в самом широком смысле. Например, в медицинской диагностике под «образом» может пониматься набор параметров, характеризующих состояние здоровья пациента. (Как будет ясно из дальнейшего, распознавание образов для целей медицинской диагностики при использовании нового типа нейронных сетей может трактоваться и непосредственно для

рентгенологии и томографии.) В задачах прогнозирования «образом» является набор параметров, характеризующих предшествующее состояние системы, по которым требуется установить ее дальнейшее поведение и т.д. и. т.п.

Наиболее очевидным примером, анализу которого посвящено большое количество работ, является распознавание букв алфавита. Такая задача, как известно, встает при сканировании текстов, машинном прочтении рукописного текста и т.д. Рассмотрим ее как наиболее наглядную.

При цифровой обработке информации любое изображение, в том числе, участок листка с буквой, разбивается на «пиксели», поэтому можно считать, что на вход нейронной сети поступают сигналы, которые в совокупности описываются вектором из 900 двоичных символов ($900=30 \times 30$). Задача распознавания буквы алфавита сводится к построению нейронной сети, содержащей 900 входов и 33 выхода, каждый из которых отвечает определенной букве кириллицы. Поставленную задачу решает нейронная сеть, которая формирует максимальный сигнал на выходе, помеченном «А», если на вход подается набор символов, отвечающих рукописному изображению этой буквы. Аналогично нейронная сеть работает для всех 33 букв.

Подчеркнем, что в данном случае интерес представляет не аналоговый ответ, а всего лишь номер буквы в алфавите. Поэтому используется следующий подход - каждой букве (шире, одному образу из некоторого семейства) сопоставляется свой выход, а ответом нейронной сети считается тот элемент исходного множества, на чьем выходе уровень сигнала максимален. Задачи, в которых нужно отнести входные данные к одной из известных категорий, называются задачами классификации или задачами распознавания. Изложенный подход - стандартный способ классификации с помощью нейронных сетей.

Операции, производимые с помощью нейронных сетей, не предусматривают «программирования» в том смысле, в котором этот термин используется при работе с ЭВМ на традиционных принципах. Вместо этого используется обучение или «тренировка» нейронной сети.

Пусть имеется некоторая база данных, содержащая примеры из вполне определенного множества (набор рукописных изображений букв). Изображение буквы "А", поданное на вход нейронной сети, формирует некоторый отклик – ответ, причем не обязательно верный.

Речь идет об обучении, поэтому верный (желаемый) ответ известен. В рассматриваемом случае хотелось бы, чтобы на выходе нейронной сети, отвечающему номеру буквы "А", уровень сигнала был максимален. Обычно в качестве желаемого выхода при решении задачи классификации используют естественную совокупность двоичных переменных набор (1, 0, 0, ...), где 1 стоит на выходе с меткой "А", а 0 - на всех остальных выходах. Вычисляя разность между желаемым ответом и реальным ответом сети, получаем 33 числа - вектор ошибки.

Обучение нейронной сети требует знания алгоритма обратного распространения ошибки. Он представляет собой набор формул, позволяющих вычислить требуемые поправки для весов нейронной сети (это весовые коэффициенты w_i для каждого из адаптивных сумматоров) по измеренному на практике вектору ошибки. Одну и ту же букву (а также различные изображения одной и той же буквы) можно предъявлять нейронной сети много раз, в чем и состоит ее обучение.

Оказывается, что после многократного предъявления примеров весовые коэффициенты адаптивных сумматоров нейронной сети стабилизируются, причем обученная сеть дает правильные ответы на все (или почти все) примеры из базы данных. Можно сказать, что нейронную сеть обучают методом последовательных приближений.

Вернемся к рассмотрению работы адаптивного сумматора, входящего в состав формального нейрона и покажем, отталкиваясь от результатов [27;34], что такая операция может быть выполнена посредством химических сигналов. Здесь необходимо еще одно отступление.

А именно, при работе с нейронными сетями, под сигналом, как правило, обычно понимается то же, что и в теории электрической связи, а именно, рассматривается изменение тока или напряжения. Это не является обязательным. Так, в [40;41] было показано, что под сигналами, передаваемыми по нейронной сети, может пониматься все, что угодно, например, это могут быть финансовые потоки, информация, передаваемая при коммуникациях между членами социума и т.д. Рассмотрение последней разновидности передачи сигналов позволило [40;41] даже высказать предположение о существовании глобальной нейронной сети, составляющей ноосферу, обладающую определенными признаками сознания. С тем большим основанием, в качестве сигналов, передаваемых по нейронной сети,

можно рассматривать электрические заряды или даже перенос отдельных молекул (т.е. частиц, не обладающих электростатическим зарядом).

Может показаться, что «сигнал» в виде тока не существенно отличается от сигнала в виде заряда, так как ток представляет собой процесс переноса именно электрического заряда. Данная разность становится весьма существенной при рассмотрении вопроса о считывании информации из нейронной сети. Именно это обстоятельство заставляет обратить самое пристальное внимание на возможности использования зондовых методов для получения информации о состоянии жидкофазной среды, что требует также последовательного учета характера формирования электродных потенциалов. Ситуацию, когда информация по нейронной сети переносится как с помощью заряженных, так и незаряженных частиц, будем описывать общим термином «передача химического сигнала».

Говоря о передаче химического сигнала, для общности будем рассматривать две формальные химические реакции



и



где предполагается, что компонента A локализована в одной определенной области пространства, а компонента C - в другой. Компонента B считается подвижной.

Пример конкретной реализации реакций вида (3) и (4) установлен в результате исследований, выполненных в цикле работ [42-45]. В нем осуществляется перенос протонов, генерируемых одним образцом гидрогеля к другому, который обеспечивает их химическое связывание в удаленной области пространства (рисунок 5).

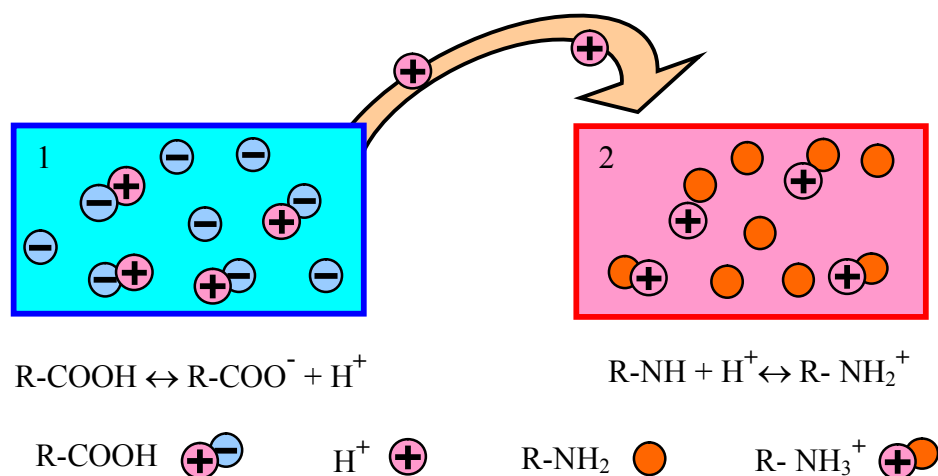


Рисунок 5 — Образование ненулевого макроскопического заряда при переносе и химическом связывании протона

Данный пример исследован уже в настоящее время, но он не является единственным. Для цели передачи химических сигналов подойдет любая пара функциональных групп *A* и *C*, обеспечивающих протекание реакций (2) и (3). Более того, для передачи химического сигнала не обязательно, чтобы указанные функциональные группы были привиты к остову полимерной сетки (как это имело место в исследованиях, отраженных в цикле публикаций 42-45]). Локализация компонент *A* и *C* может быть обеспечена также частично проницаемыми мембранами. Кроме того, компонента *B*, как отмечалось выше, может быть и заряженной и незаряженной.

С наиболее общих позиций работу адаптивного сумматора, основанного на химической передаче сигналов, можно проиллюстрировать с помощью рисунка 6. На данном рисунке для примера показан приемник химического сигнала (1), находящийся в контакте с тремя передатчиками химического сигнала (2). Каналы передачи сигнала (3) представляют собой среду, обеспечивающую перенос подвижной компоненты *B*. Применительно к случаю реакций, показанных на рисунке 5, это может быть просто водная среда.

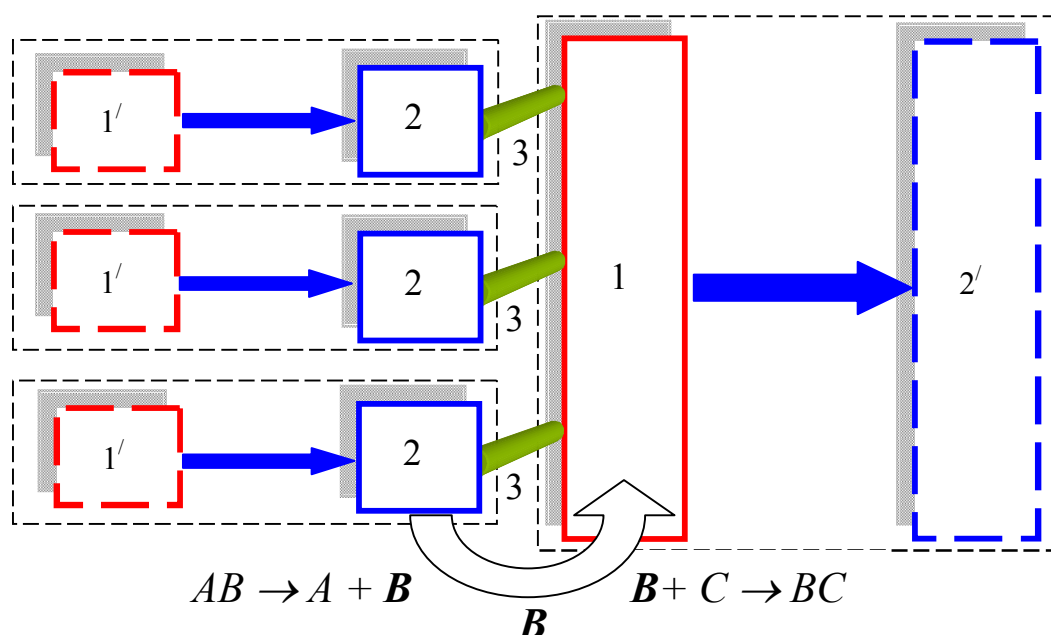


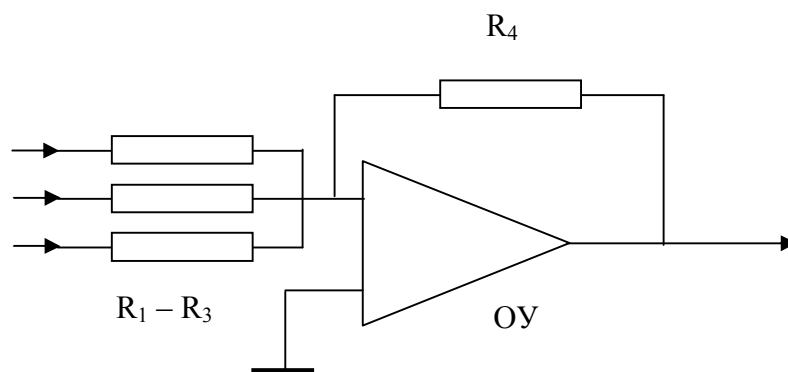
Рисунок 6 – Схема передачи химических сигналов, поясняющая работу адаптивного химического сумматора

Адаптивный сумматор работает следующим образом. В результате воздействия, приводящего к возбуждению передатчиков (2), что является аналогом аксонного возбуждения биологического нейрона, происходит реакция вида (3). Молекулы или ионы подвижной компоненты B по каналам (3) диффундируют к приемнику химического сигнала (1).

Рисунок 6 подчеркивает, что в состав каждого искусственного нейрона входят как приемник химического сигнала, так и его передатчик. Соответствующие элементы, дополняющие приемник (1) и передатчик (2) показаны на рисунок 6 штрихованными цифрами. Пунктирные линии объединяют элементы, составляющие отдельные аналоги нейронов.

Следует подчеркнуть, что суммирование в том случае, когда в качестве «сигнала» выступает заряд, а не ток, может быть осуществлено намного более простым способом, если говорить о «химической схемотехнике». Как будет ясно из дальнейшего (раздел 4) скачкообразный переход аналога нейрона из одного состояния в другое может быть обеспечен за счет постепенного накопления компоненты B , связываемой приемником химического сигнала. Иначе говоря, «суммирование» в данном случае обеспечивается самим характером используемого объекта и не требует

использования, операционных усилителей (рисунок 7), как это имеет место при суммировании токов.



$R_1 - R_3$ – резисторы, регулирующие веса, с которыми суммируются входные сигналы, R_4 – резистор цепи обратной связи, задающий коэффициент усиления каскада, ОУ – операционный усилитель

Рисунок 7 – Типовая схема сумматора на основе операционного усилителя

В разделе 4 будет показано, что существуют предпосылки для создания нелинейного преобразователя, обеспечивающего работу искусственного нейрона по аналогии с формальным и биологическим, причем скачкообразный переход может быть реализован по мере накопления компоненты B . Иначе говоря, приёмник химического сигнала может совмещать функции адаптивного сумматора и нелинейного преобразователя.

Нужно подчеркнуть, что при работе с химическими сигналами возникает необходимость в создании весьма специфического «усилителя» такого сигнала, который может быть реализован на скачкообразных переходах гидрогелей из одного состояния в другое (раздел 4). Необходимость использования аналога усилительного каскада вытекает из существования неизбежных потерь энергии (шире, диссипативных процессов) при передаче химического сигнала по аналогу нейронной сети.

Отличие такого усилителя от известного транзисторного каскада состоит в том, что система должна увеличивать число генерируемых зарядов (шире, подвижно компоненты B), а не ток. Как будет ясно из дальнейшего, это различие является весьма существенным, настолько, что можно не использовать трехэлектродные схемы усилительных элементов (вакуумная лампа, транзистор и т.д.), преимущественно применяемых в современной радиотехнике.

Существующие полупроводниковые элементы, главным образом, микросхемы, могут рассматриваться как среда с распределенным типом проводимости. Этот вывод тем более верен, чем больше элементов входит в состав больших интегральных микросхем (БИС) [46]. Поэтому, как это было показано в [30], обобщение вопроса о создании новой элементной базы для информационных систем состоит в отыскании сред различной природы, способных обладать «различным типом проводимости», характер распределения которого в пределах образца задается искусственно.

Например, новый тип физико-химических структур, аналогичный заложенному в БИС, может быть получен за счет использования полиэлектrolитных сеток, обладающих различным знаком заряда остова. А именно в классических БИС, упрощенно говоря, чередуются области с n и p типом проводимости, а в их аналогах на основе полиэлектrolитных гидрогелей – области, с положительным и отрицательным зарядом сетки.

Следовательно, наиболее важным вопросом при создании информационных систем на основе гидрогелей является последовательный анализ контактных явлений, протекающих на границе противоположно заряженных сеток. Явления, возникающие при контакте двух противоположно заряженных гелей, в литературе, по историческим причинам, рассматриваемым в разделе 3, трактуются как образование комплекса. С учетом исторических причин такой термин может рассматриваться как правомочный, до самого последнего времени не был систематически изучен вопрос о характере формирования такого «комплекса» (раздел 3). Поэтому в цели данной работы входит также разработка последовательной теории контактных явлений на границе противоположно заряженных гелей, которая, в том числе, показывает преимущества диффузионной теории набухания гидрогелей [51] по сравнению с осмотической точкой зрения. Последняя представлена в литературе, в частности, известными работами группы акад. РАН А.Р. Хохлова [47-50].

Упомянутая точка зрения, как это следует из названия, интерпретирует набухание гидрогелей, отталкиваясь от аналогии с осмотическими процессами. Следует подчеркнуть, что осмотические представления о поведении гидрогелей в воде и водно-солевых растворах до сих пор часто используются в литературе, несмотря на то, что с момента выхода в свет работы [51] прошло уже более 10 лет.

Далее, использование зарядов, а точнее заряженных частиц, в информационных системах на основе полимеров, строго говоря, далеко не является обязательным. Это, как уже говорилось выше, может быть и некоторая незаряженная компонента, участвующая в реакциях типа (3) и (4) и даже солитоноподобные возбуждения отдельных макромолекул, рассмотренные в [52].

Последнее обстоятельство является чрезвычайно важным при обсуждении дальнейших перспектив развития информационных систем на основе полимеров, так как переход к сверхслабым воздействиям на жидкофазные системы способен не только снизить электропотребление нейрокомпьютеров, но и существенно повысить их быстродействие. Это обстоятельство, делающее, в том числе, правомочной постановку вопроса о развитии нового научного направления – физико-химической информатики, показывает, что использование жидкофазных сред обладает огромными резервами по дальнейшему увеличению быстродействия.

Следовательно, один из основных аргументов против использования сред с ионной проводимостью в информационных системах (малая скорость движения собственно ионов) не является решающим. Более того, целый ряд задач, рассматриваемых ниже, показывает, что удовлетворительного для практических потребностей быстродействия можно добиться и с использованием эффектов, природа которых связана с перемещением низкомолекулярных ионов в пространстве.

Этот вывод следует из специфики самих нейронных сетей, в которых, как известно, осуществляются параллельные, а не последовательные, вычисления [22;33;38;39]. Наиболее известным примером является скорость распознавания оптического образа человеческим мозгом. Она сопоставима по величине с той, которую достигают самые современные ЭВМ, несмотря на то, что сигналы по коре головного мозга распространяются сравнительно медленно.

Все это говорит о том, что целесообразно проводить отработку нейросетевых принципов, используя уже имеющиеся результаты, полученные при изучении систем на основе редко сшитых полимерных сеток (раздел 3). Поэтому в дальнейшем внимание будет сконцентрировано на возможностях создания нейронных сетей на основе полимерных гидрогелей, для чего уже имеются все необходимые предпосылки.

3 Эффект дистанционного взаимодействия гидрогелей

Возможности создания нейрокompьютера на основе полимерных систем, а также многие другие приложения, которые могут быть реализованы за счет рассматриваемого в данном разделе эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей, во многом связаны с особенностями поведения зарядов макромолекул. Выраженные отличия данного эффекта, обнаруженного в ходе выполнения цикла работ [42-45], от его ближайших аналогов, кратко затрагиваемых ниже, связаны именно с пространственным распределением электростатического заряда, и основное внимание будет обращаться на этот фактор.

В качестве «родоначальников» эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей могут рассматриваться многочисленные эффекты образования комплексов между полимерами различной природы. Исследование таких комплексов имеет давнюю и продолжительную историю [53-55], причем существенный вклад здесь внесен казахстанскими физико-химическими школами [56-61].

Одна из наиболее исследованных разновидностей интерполимерных комплексов возникает за счет возникновения связей между макромолекулами, несущими противоположный электростатический заряд. Пример полимеров, образующих комплекс, показан на рисунок 8.

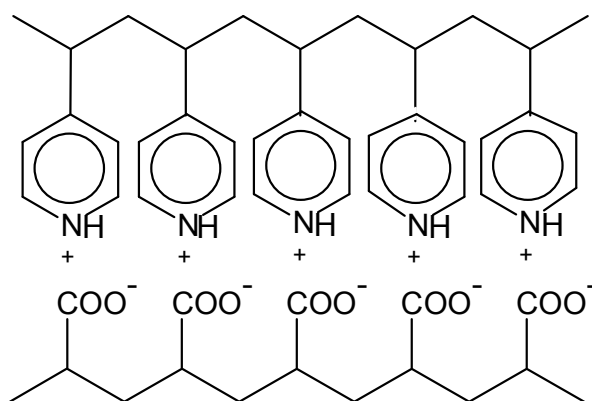


Рисунок 8 – Идеализированное строение интерполимерного комплекса поливинилпиридина и полиакриловой кислоты

В такой реакции происходит взаимная компенсация электростатического заряда, поэтому образующийся комплекс, как правило, не растворим в воде.

Растворимые комплексы часто образуются за счет реакций, в которых образуются водородные связи (это, очевидно, в значительно меньшей степени влияет на общий заряд исследуемого объекта). Схема комплекса, возникающего вследствие взаимодействий с участием водородных связей, показана на рисунке 9. Взаимодействующие группы -ОН могут входить, например, в состав недиссоциированных групп -СООН (поликислоты), полиспиртов и т.д. В частности, известен комплекс, образованный молекулами полиакриловой кислоты и поливинилового спирта.

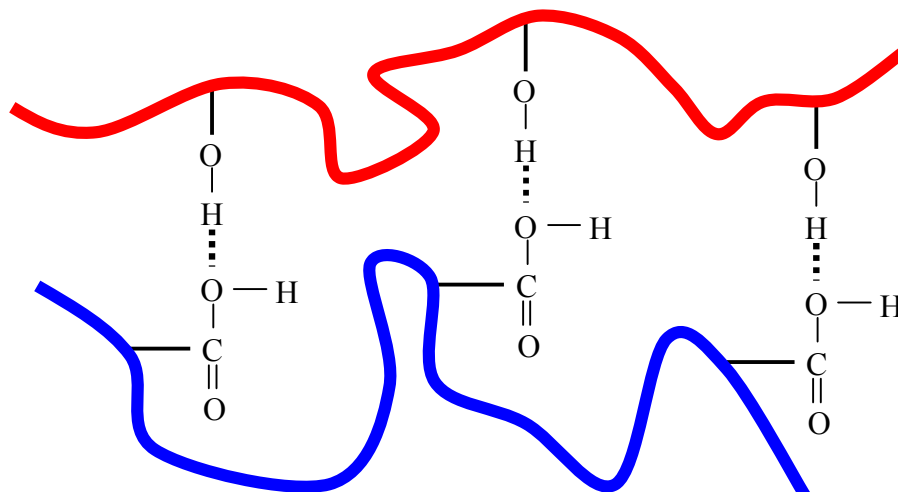


Рисунок 9 – Пример реакции образования комплекса с участием водородных связей

Примеры интерполимерных комплексов с образованием водородных связей исследованы в многочисленных работах, часть из которых приведена в таблице 1. Та же таблица показывает как, шаг за шагом, усложнялась топология взаимодействующих макромолекулярных объектов.

Таблица 1

Упрощенная классификация взаимодействий между макромолекулярными объектами

Комплекс	Период исследований	Литература
Полимер – малые молекулы	С 70-х годов	[62;63] и т.д.
Полимер- полимер	С 70-х годов	[53-55], [59;61], [64-66]
Полимер – сшитая сетка	С 80-х годов	[56-58], [60], [67-73]
Сшитая сетка – сшитая сетка (прямой контакт)	2004-2007	[43;43], [74;75]
Две удаленных сетки	2004-2007	[42-45]

А именно, после того, как свойства комплексов, образуемых двумя полимерами, оказались в значительной степени изученными, исследователи стали уделять внимание комплексам между линейными макромолекулами и сшитыми сетками.

В данной области пока выполнено только небольшое число работ, результаты которых, тем не менее, позволяют с достаточной уверенностью судить об образовании комплекса (что не исключает дискуссионного характера механизма его формирования). В данных работах, таблица 1, наблюдалось существенное уменьшение массы образца гидрогеля (т.е. имел место его коллапс) при непосредственном контакте с противоположно заряженной сеткой.

Как уже отмечалось, имеются работы [42-45], в которых образование комплекса, напротив, приводило к увеличению степени набухания, но они уже связаны с бесконтактным взаимодействием сеток, имеющих (или приобретающих) противоположный электростатический заряд.

В соответствии с трактовкой, вытекающей из современных представлений о комплексах между противоположно заряженными полимерами, уменьшение степени набухания геля происходит в тех случаях, когда между противоположно заряженными функциональными группами протекает химическая реакция [74;75] с «образованием солевых связей». В этом случае уменьшается плотность заряда сетки, что обуславливает набухание геля. Уменьшение степени набухания геля при снижении заряда сетки является следствием и диффузионной теории набухания, и широко распространенных «осмотических» представлений о гелях как суперсорбентах воды.

Определенные различия между указанными подходами имеются при интерпретации явлений дополнительного набухания гелей, одно из которых анализировалось, в частности, еще в работе [70], а также [76]. В данной работе был зарегистрирован эффект дополнительного набухания гидрогеля в растворе линейного полимера, образующего с веществом сетки комплекс на основе водородных связей. В соответствии с диффузионной теорией набухания гелей, дополнительное увеличение размеров образца происходит тогда, когда увеличивается плотность сетки вблизи поверхности геля. В этом случае возрастает амплитуда двойного электрического слоя, растягивающего сетку [12;51;77]. Как будет ясно из дальнейшего при рассмотрении контактных явлений между противоположно

заряженными сетками, различия между «диффузионной» и «осмотической» точкой зрения становятся кардинальными.

Далее, изучение комплексов между полимерными сетками различной природы началось сравнительно недавно, в литературе, если исключить из рассмотрения казахстанскую периодику, имеются только отдельные сообщения [74;75]. При этом следует подчеркнуть, что в данных работах рассматривалось взаимодействие диспергированных гидрогелей. (Взаимодействие макроскопических образцов изучалось только в казахстанских работах, цикл [42-45].)

Так, А.Б. Зезиным с сотр. [75] исследована реакция, протекающая с участием положительно и отрицательно заряженных диспергированных гелей, приведенных в непосредственный контакт. В качестве отрицательно заряженных образцов использованы гели 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия или полиакрилата натрия, а в качестве положительно заряженных сеток - гели на основе хлорида поли-диаллилдиметиламмония или хлорида триметиламмонийэтилакрилата. Химические формулы хлорида поли-диаллилдиметиламмония и хлорида триметил-аммонийэтилакрилата показаны на рисунке 10. В работе [74] изучено образование комплекса между анионными и катионными наногелями на основе сополимеров N-изопропилакриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой и 1-винилимидазолом.

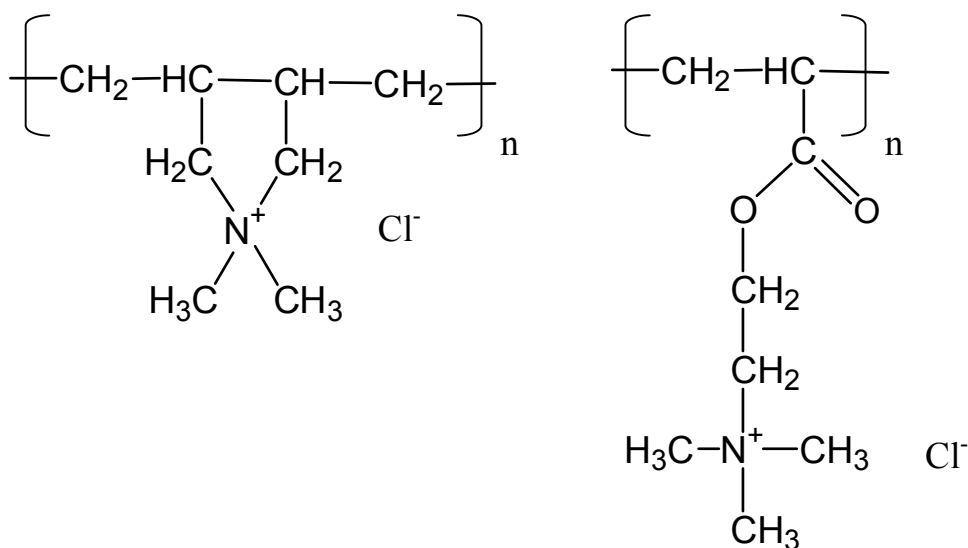


Рисунок 10 – Хлорид поли-диаллилдиметиламмония и хлорид триметил-аммонийэтилакрилата

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Во всех типах комплексов, исследованных до появления работ [42-45], **выполнялось локальное условие нейтральности среды.** (Впрочем, следует отметить, что в физике плазмы обычно используется более корректный термин – квазинейтральность.) Низкомолекулярные ионы, несущие противоположный по отношению к функциональным группам полимера заряд, оказывают экранирующее действие (рисунок 11) вследствие обыкновенного притяжения противоположных зарядов. Объект в целом остается электрически нейтральным.

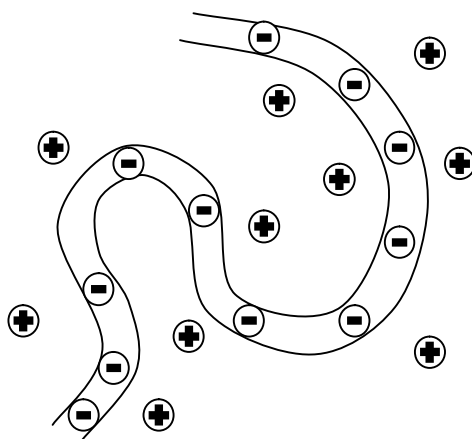


Рисунок 11 – Иллюстрация к экранирующему действию противоионов [8]

Тем же фактором, в сущности, объясняется и формирование двойного электрического слоя на границе гидрогеля и раствора, через существование которого в теории [51] дается объяснение экстремально высокому набуханию полиэлектролитных гидрогелей.

Действительно, если рассматривается комплекс между противоположно заряженными полимерами, то химическая реакция просто приводит к исчезновению соответствующих зарядов. Если же образование комплекса протекает с формированием связи неионного типа (например, водородной), то заряды, которыми обладает образующийся интерполимерный комплекс, экранируются контрионами точно так же, как и в случае исходных полимеров. Контактное взаимодействие гелей, изученное в работах [42-45], также не вызывает отклонений от квазинейтральности, так как подавление отдельных зарядов протекает непосредственно на поверхности частиц гидрогеля.

Более того, из существующих представлений о характере формирования комплексов между низкомолекулярными ионами (гипотеза об образовании солевых связей между противоположно заряженными функциональными группами) вытекает также следующая картина образования комплекса между двумя гидрогелями (рисунок 12.), использованная, например, в [75].

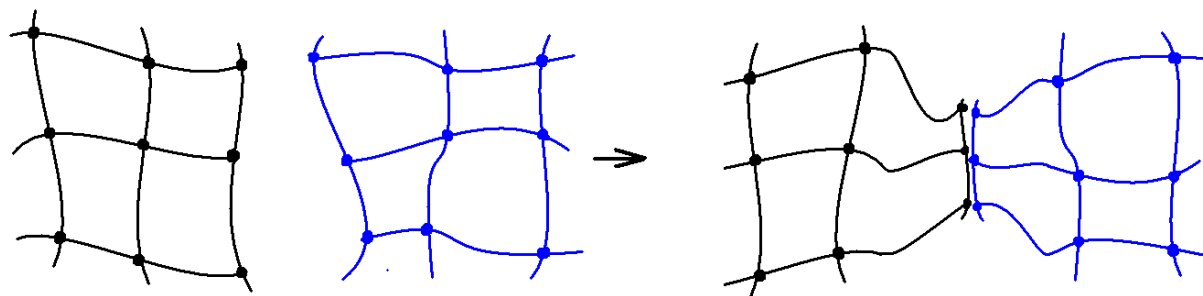


Рисунок 12 – Схема взаимодействия двух противоположно заряженных гидрогелей

А именно, из предположения об образовании солевых связей вытекает взаимное подавление зарядов в поверхностных слоях гидрогелей, что выражается в снижении их степени набухания при образовании комплекса. Эксперименты, доказывающие факт снижения степени набухания при контактном взаимодействии, описаны в литературе [45;74;75].

Один из таких примеров описан в [30]. Он относится к случаю взаимодействия геля на основе полиакрилата натрия и геля полиаллиламина. В [30] показано, что общий коэффициент набухания системы, состоящей из двух контактирующих гелей, оказывается ниже, чем расчет, выполненный на основе значений степени набухания для изолированных образцов (аддитивная прямая).

К сходному результату приводит также и образование комплекса гель-гель, образованного водородными связями. В [30] показана аналогичная диаграмма, но отвечающая случаю взаимодействия геля полиакриловой кислоты и гель полиакриламида. Здесь также наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности. Существенно, что взаимодействие происходит только на границе частиц редкосшитых гелей через взаимопроникновение линейных участков обоих гидрогелей и образование системы водородных связей, приводящих к гидрофобизации периферийных слоев гидрогелей и их сжатию. Небольшая доля участвующих в

комплексообразовании межузловых участков гелей объясняет относительно слабое снижение набухания. Как будет показано ниже, модель, в соответствии с которой между противоположно заряженными функциональными группами образуются солевые связи, не является единственно возможной.

Такие экспериментальные факты, как те, что отражены в [30], могут быть интерпретированы и на основании модели, в которой не фигурируют образования солевых мостиков. Как будет ясно из дальнейшего, особенности поведения противоположно заряженных гидрогелей в зоне контакта самым существенным образом влияют на «полупроводниковые», а точнее, контактные и барьерные свойства рассматриваемых систем, и тем самым установление адекватности одной из упомянутых выше моделей представляет существенный интерес для информационных технологий.

Тем не менее, обе упомянутые выше модели сохраняют наиболее существенный для целей настоящего раздела вывод: любые комплексы, экспериментально и теоретически изучавшиеся до самого последнего времени, оставляли выполняющимся условие квазинейтральности сред. Другими словами, отклонения от нейтральности во всех указанных выше ситуациях могут иметь место только на расстояниях, не превышающих радиус Дебая. Прямо противоположная ситуация наблюдается при дистанционном взаимодействии гидрогелей, что будет показано в разделах, посвященных теории эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей. Вначале остановимся на экспериментальных проявлениях рассматриваемого эффекта.

Эксперименты, демонстрирующие существование рассматриваемого эффекта, весьма просты, тем более удивительно, что сам эффект был обнаружен только недавно. Рассмотрим, для примера, результаты исследований, описанные в [30;45]. Схему проведения экспериментов иллюстрирует рисунок 13, который подчеркивает, что оба взаимодействующих геля находятся в **одном и том же растворе**.

В экспериментах [42-45] один из взаимодействующих образцов (гель-1) располагался на дне стеклянного цилиндра, в который вставлялся пористый стеклянный фильтр. На этом фильтре располагался второй образец (гель-2). Используемая схема позволяла регулировать расстояние между гелем-1 и гелем-2 в достаточно широких пределах (от 3 до 22 см).

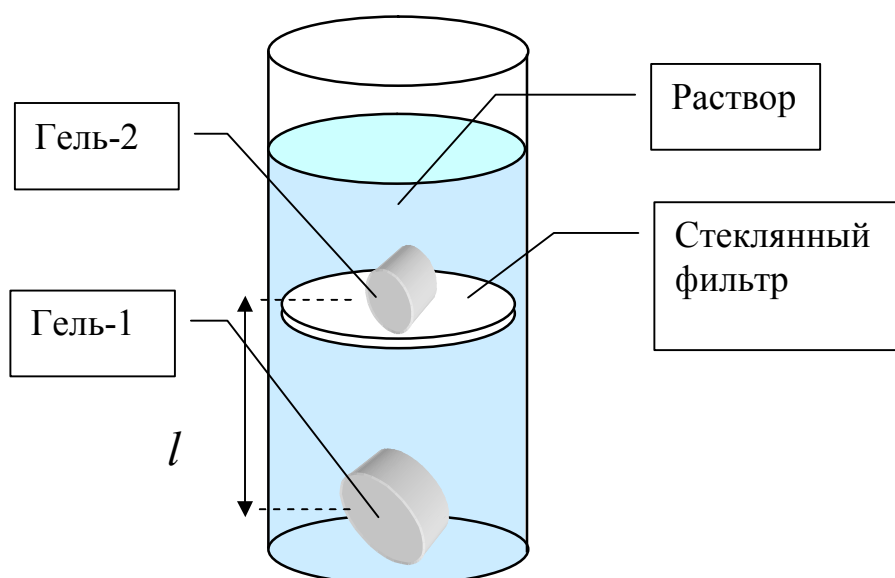


Рисунок 13 – Схема опытов по дистанционному взаимодействию гидрогелей

В качестве геля-1 [30;45] использовались сшитые сетки на основе полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот, геля-2 – сетки на основе полиэтиленimina (ПЭИ), поливинилпирролидона (ПВПД) и полиакриламида (ПАА). Измерения проводились в водных растворах, варьировалось соотношение компонентов (отношение масс сухого вещества в геле-1 к массе сухого вещества геля-2), размер частиц гидрогеля-1 и расстояние между гидрогелями [30;45]. Приведенные во взаимодействие гели выдерживались в течение двух недель до достижения равновесного состояния.

В [45] представлены зависимости степени набухания геля-1 K_n от соотношения компонентов при прочих фиксированных условиях. Расстояние между гелями составляло $l=20$ см.

Там же показано что, степень набухания геля в результате дистанционного взаимодействия заметно возрастает. Из [30;45] можно также сделать вывод, что чем сильнее основание (гель-2), тем заметнее увеличивается степень набухания кислотного геля-1. А именно, для более сильного основания ПЭИ происходит увеличение степени набухания геля ПАК с исходной степенью набухания 22 г/г до 51 г/г, а для более слабого основания ПАА – с 22 г/г до 34 г/г [30;45].

Сходным образом ведут себя и зависимости степени набухания геля-1 от расстояния между взаимодействующими образцами [30;45]. Видно, что в пределах изменения расстояний от ~8 до ~16 см степень набухания геля-1 остается практически неизменной.

Результаты измерений, представленные в [30;45] (они будут рассматриваться несколько позже) свидетельствуют, что при достаточно больших расстояниях между образцами этот фактор перестает влиять на результат взаимодействия. Более того не обнаруживается также и влияние на эффект соотношения масс образцов. Это позволяет предложить достаточно простую электростатическую интерпретацию наблюдаемого эффекта. (Особенности, обусловленные влиянием геометрических факторов при малых расстояниях между образцами, будут рассматриваться в основной части).

Таким образом, уже в настоящее время имеются доказательства существования химических реакций вида (3) и (4), которые могут быть положены в основу средств передачи химического сигнала, а также в основу действия «химического сумматора».

Работу химического сумматора удобно рассмотреть, отталкиваясь от схемы искусственного нейрона, предложенной в [79], на рисунке 14. Данная схема, как уже отмечалось выше, является далеко не единственно возможной и далеко не самой эффективной, но отработку нейросистем на основе химических сигналов представляется целесообразным начинать именно с нее, так как для этого имеются все необходимые предпосылки. Кроме того, данная схема достаточно проста, что обеспечивает ее надежность.

В данной схеме функции сумматора играет сам гидрогель, причем аддитивное сложение химических сигналов происходит за счет его собственных свойств. А именно, роль передатчика химических сигналов, в соответствии с материалами раздела 2, играют элементы (1), обеспечивающие генерацию протонов.

Протоны, распространяясь по каналам передачи (2), фактически играющим роль искусственных нервных волокон, химически связываются в приемнике сигнала (3). Операция суммирования обеспечивается естественным путем, так как любая реакция геля, служащего приемником химического сигнала, зависит преимущественно от полного числа протонов, связанных сеткой, но не от источника их поступления.

Здесь имеется существенный нюанс, связанный с характером дистанционного взаимодействия. А именно, «прямое» суммирование, т.е. операция, при которой сигналы, поступающие по различным каналам, складываются с одинаковыми весами, имеет место только тогда, когда указанные каналы имеют достаточную протяженность.

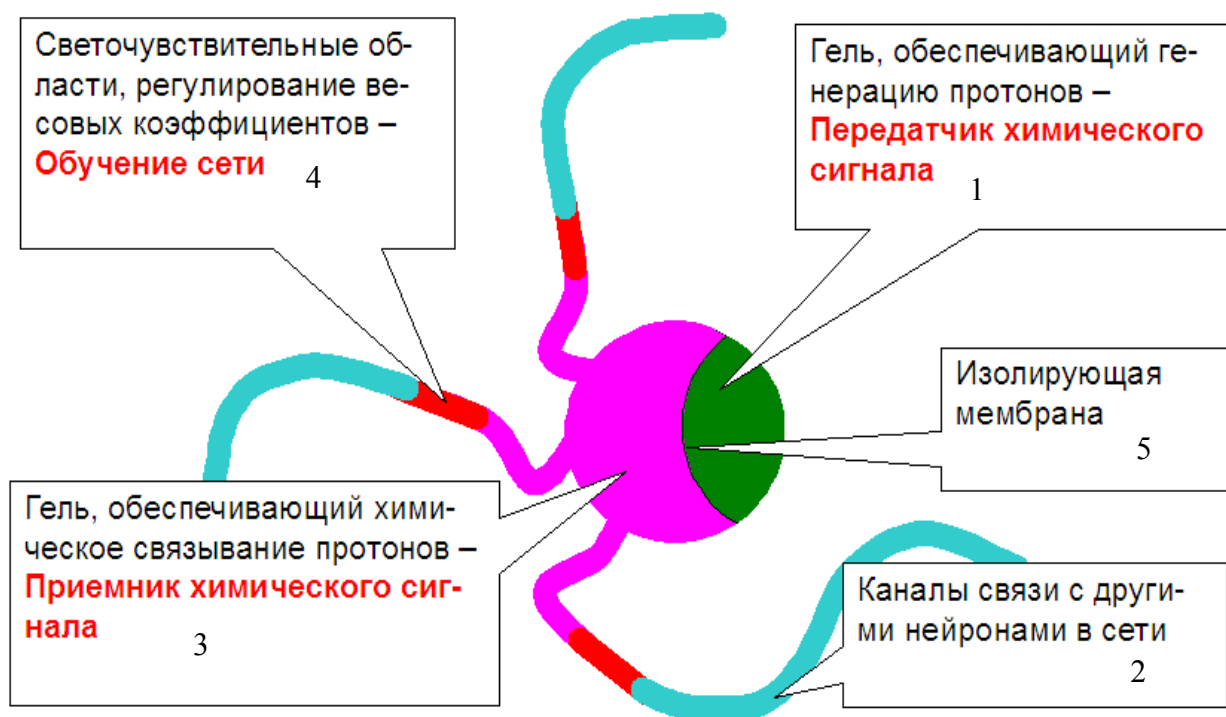


Рисунок 14 — Схема искусственного нейрона на основе полимерных гидрогелей

В этом случае, как показано в [45], не имеется зависимости степени набухания геля, играющего роль «приемника», от расстояния между ним и «передатчиком». Такая зависимость, может появиться, при условии, что расстояние между гелями (приемником и передатчиком) достаточно мало. В этом случае, как будет показано в основной части работы, проявляется воздействие электрических полей, развивающихся между образцами, приобретшими ненулевой электростатический заряд. Соответственно, суммирование зарядов, пришедших по различным каналам, перестает носить аддитивный характер (точнее, не будет аддитивной реакции геля-приемника на указанные сигналы).

Данное обстоятельство определяет актуальность разработки теории дистанционного взаимодействия гидрогелей, учитывающей геометрические факторы, составляющей один из главных результатов данной работы. Разумеется, технически регулировать веса нейронной сети, изменяя протяженность каналов, не представляется оправданным. Можно менять их эффективную длину, модифицируя как скорость передачи протонов (регулировка в динамике), так и электростатические свойства среды (регулировка в статике). Как будет ясно из результатов теоретического исследования, содержащегося в основной части данной работы, характер

проявления эффекта дистанционного взаимодействия гелей при сравнительно малых расстояниях между образцами полностью определяется конфигурацией электростатических полей. Она, в свою очередь, непосредственно зависит от характеристик среды, в частности, ее диэлектрической проницаемости.

Далее, для изменения, в частности, диэлектрической проницаемости среды (а также других ее характеристик) в настоящее время известен и хорошо отработан целый ряд средств. А именно, гидрогели уже давно относятся к категории «*intelligent materials*», т.е. многочисленными исследованиями, обзоры которых можно найти в известных монографиях [12;77], показано, что эти вещества способны изменять степень набухания под воздействием температуры, электрического поля, ионной силы и т.д.

Другими словами, запись информации в искусственную нейронную сеть, может проводиться с помощью внешних сигналов, например электрических. Электрические воздействия целесообразно использовать только на стадии отработки искусственных нейронных сетей. Более перспективно использовать управление с помощью светового излучения. Состояние работ в данной области рассматривается в разделе 5. До этого, в разделе 4, будет рассматриваться еще один вопрос, непосредственно связанный с принципом работы искусственного нейрона на основе полимерных гидрогелей: нелинейный характер реакции среды на внешние воздействия. Это связано с тем, что свойства, обеспечивающие нелинейный характер восприимчивости гидрогелей к внешним воздействиям и вытекающие из особенностей гидрофобно-гидрофильного баланса в гидрогелях, тесно связаны с механизмами, обеспечивающими их восприимчивость к световому излучению.

4 Средства для обеспечения работы нелинейного преобразователя искусственного нейрона

Нелинейные преобразования химических сигналов, которые могут быть осуществлены системами на основе гидрофильных полимерных сеток, удобно рассматривать, отталкиваясь от одного из наиболее полно изученных свойств гидрогелей: их восприимчивости к изменениям температуры [30;77;80-82]. Исследования в данном направлении были проведены одними из первых еще в самом начале работ в области изучения сильно набухающих сеток [83].

С тех пор выполнено значительное количество работ в различных странах мира [12;77;80-82], в том числе и в Казахстане [82]. Проведенные исследования позволяют утверждать, что механизм, определяющий восприимчивость полимеров рассматриваемого класса к температуре, известен. Его интерпретация основывается на представлениях о гидрофобно-гидрофильном балансе [30;77], существование которого приводит к выраженному S-образному характеру зависимости степени набухания от управляющего параметра, в частности, от температуры. Типичный вид семейства S-образных кривых представлен на рисунке 15. Данная диаграмма получена по данным [84] перестройкой системы координат [77].

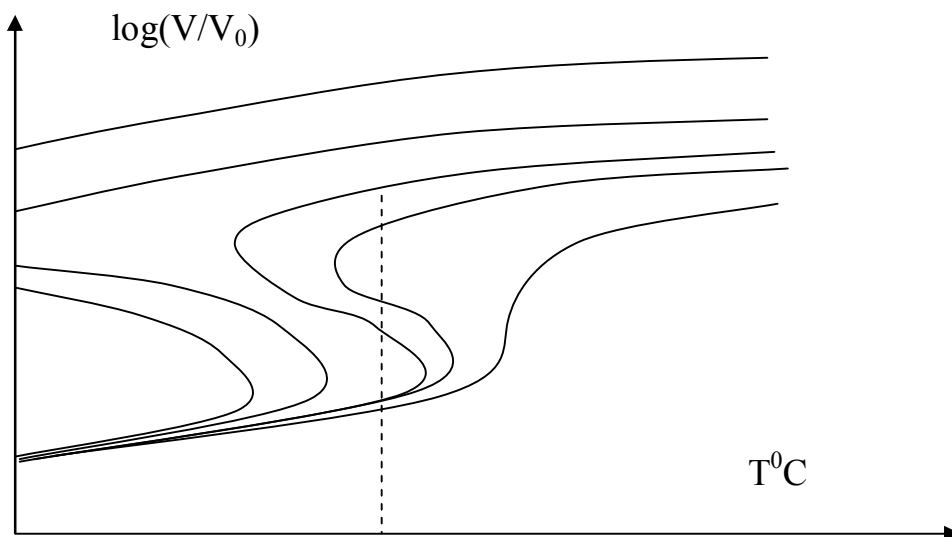


Рисунок 15 – К температурному коллапсу гелей (теоретическая зависимость относительного объема системы от температуры)

Как видно из рисунка 15, одной и той же температуре могут соответствовать два различных состояния системы, следовательно,

любая флуктуация оказывается способной перебросить систему скачком в состояние с меньшей энергией. Такой переход в экспериментах проявляется как скачкообразный коллапс гидрогелей, протекающий в сравнительно узком диапазоне температур. Соответствующие эксперименты были проведены многочисленными независимыми исследовательскими группами, например, [80-82].

Подчеркнем, что переход от монотонного поведения кривых на рисунке 15 к S-образным происходит при возрастании гидрофобных взаимодействий. А именно, монотонный характер кривых отвечает случаю, когда доминируют силы электростатической природы, приводящие к растяжению сетки.

Поэтому свойства термочувствительности проявляются только в тех случаях, когда рассматриваемое вещество обладает как гидрофобными, так и гидрофильными группами. В этом случае растворимость соединения определяется гидрофобно-гидрофильным балансом, на который решающее влияние оказывают как соотношение между числом гидрофобных и гидрофильных звеньев на цепи, так и температура системы [77]. В частности, увеличение числа гидрофобных звеньев на полимерной цепи превращает водорастворимое соединение в нерастворимое [77]. Например, поливиниловый спирт растворим в воде при нормальных условиях, а его ближайшие гомологи - нет. Аналогичным образом полиакриламид является растворимым соединением, а полиметил акриламид из-за наличия дополнительной метильной группы не растворяется как в воде, так и в полярных растворителях (тетрафторпропан и диметилсульфоксид).

Далее, гидрофобные взаимодействия усиливаются с увеличением температуры [85], что и обуславливает зависимость растворимости вещества (или степени набухания, если речь идет о сшитых сетках) от указанного параметра. В частности, по этой причине некоторые соединения обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) [77]. При низких температурах в таких веществах доминируют гидрофильные взаимодействия, и соединение является растворимым в воде. С увеличением температуры наблюдается усиление гидрофобных взаимодействий, приводящее к расслоению раствора на две фазы. В случае геля аналогом потери растворимости является сжатие сетки, что и наблюдалось в отмеченных выше экспериментах.

Для качественной интерпретации механизма скачкообразных переходов удобно использовать диаграмму рисунка 16. За сжатие сетки, как уже говорилось, отвечают гидрофобные взаимодействия, причем они тем более выражены, чем выше плотность сеточного заряда (данные силы являются сравнительно короткодействующими и поэтому могут проявляться только в очень малой степени при очень больших плотностях сетки). Силы растяжения сетки, связанные с формированием двойных электрических слоев [51], напротив, могут существовать только тогда, когда в объеме сетки уже имеется некоторое количество воды, достаточное для реакции диссоциации функциональных групп. Следовательно, пока система находится на нижней части кривой, помеченной на рисунке 16 стрелкой 1, ее сжатие обуславливается гидрофобными взаимодействиями, а электростатическая компонента давления набухания или очень мала или даже отсутствует. Отличие рисунка 16 от 15 состоит в том, что в качестве управляющего параметра рассматривается давление. Использование этой переменной позволяет интерпретировать скачкообразные переходы и в тех случаях, когда на систему действуют внешние силы.

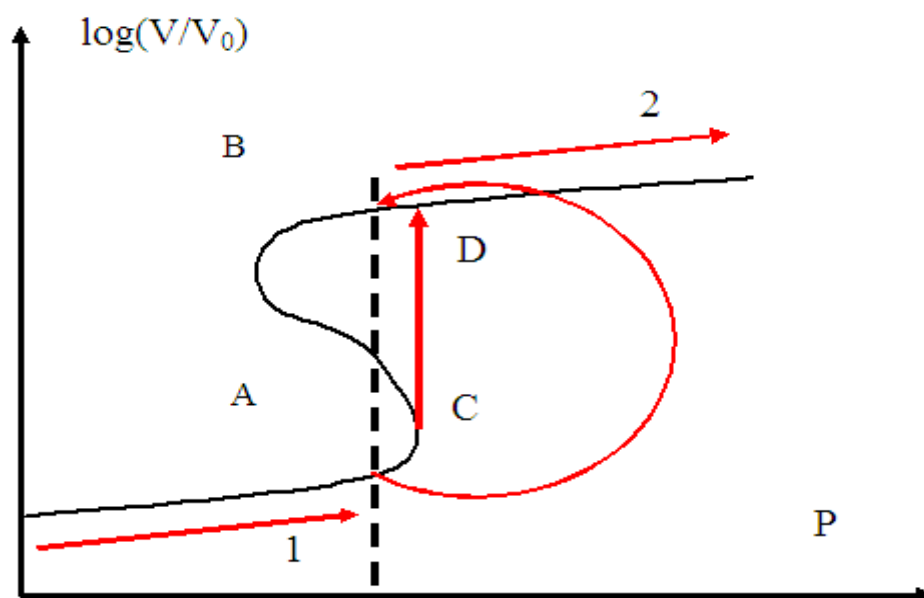


Рисунок 16 – К интерпретации механизма скачкообразных переходов в сшитых сетках

А именно, как показано, например, в рамках диффузионной теории набухания гидрогелей, поведение системы определяется суммой электростатической компоненты давления набухания,

обусловленной формированием двойных электрических слоёв на границе раствора и геля, и давлением [51], обусловленным внешними факторами (механическим давлением [86-92], электрическим током [93-96] и т.д.). Поэтому использование переменной P удобно для качественной интерпретации коллапса сетки при изменении любого из перечисленных параметров.

При малых давлениях P система находится на самой нижней части кривой рисунка 16. При увеличении указанного давления система продолжает «двигаться» вдоль нижней части кривой, показанной на рисунке 16 стрелочкой 1. Достигнув точки C , система сразу, скачком, перейдет в точку D , что в экспериментах отвечает скачкообразному изменению объема образца.

Изменение давления образца определяется, в том числе, и факторами, обуславливающими существование эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей. Наиболее существенным из них является некомпенсированный электростатический заряд, способный существенно увеличить электростатическую компоненту давления набухания, рассматриваемую в рамках теории [51]. На этом основании можно сделать предварительный вывод, что использование эффекта дистанционного взаимодействия в сочетании с эффектами, обусловленными проявлениями гидрофобно-гидрофильного баланса, в состоянии обеспечить требуемые характеристики нелинейного преобразователя, входящего в состав искусственного нейрона. Следовательно, первым шагом на пути создания такого преобразователя, а точнее искусственного нейрона в целом, является разработка теории эффекта дистанционного взаимодействия, которая составляет одну из основных целей данной работы.

Таким образом, для разработки основных компонент, обеспечивающих функционирование искусственного нейрона, в современной физической химии полиэлектролитов имеются необходимые предпосылки. Остается рассмотреть еще два весьма существенных вопроса, решение которых необходимо для создания нейрокомпьютера на основе полимерных гидрогелей. Один из них связан с передачей возбуждения внутри искусственного нейрона. Другой – с вопросами записи/считывания информации в сети.

Действительно, выше было качественно показано, что существует возможность для аддитивного сложения химических сигналов, поступающих на входы искусственного нейрона. При этом

значения весовых коэффициентов могут быть сделаны регулируемыми, а реакция системы, на взвешенную сумму сигналов – нелинейной и обладающей пороговым возбуждением. Пороговый характер реакции вытекает из скачкообразного изменения объема геля (а, следовательно, и всех остальных его физико-химических характеристик).

Для обеспечения нормальной работы нейронной сети необходимо передать сигнал, сформированный нелинейным преобразователем (который по схеме рисунка 14 совмещен с приемником химического сигнала) на передатчик.

Такая передача также является одним из ключевых элементов для работы искусственного нейрона. Наиболее перспективным представляется использование аналога инвертированной логики, используемой в современных цифровых системах, и основанной на использовании различного рода бистабильных состояний в системах на основе полимерных гидрогелей [30]. Теория бистабильных состояний в системах на основе гидрогелей, за исключением некоторых общих выводов, касающихся метастабильных состояний [30], до настоящего времени не развита. Ее разработка является самостоятельной задачей, выходящей за рамки данного исследования.

Поэтому для иллюстрации работоспособности искусственного нейрона на основе полимерных гидрогелей представляется оправданным рассмотреть его простейшую модификацию, основанную на механической передаче возбуждения. Именно она показана на рисунке 14 и ее имеет смысл использовать для отработки искусственного нейрона на начальных этапах развития данного направления.

Рассмотрим сначала общие принципы функционирования рассматриваемого элемента, а затем покажем, что они могут быть реализованы на основе механической передачи сигналов.

С общих позиций рассмотрения преобразований химических сигналов, рассматриваемый элемент должен представлять собой усилитель, но не по току или напряжению (такие элементы рассматриваются в рамках классической схемотехники), а по заряду или даже по числу молекул (так как в качестве химического сигнала могут использоваться компоненты, и не обладающие электростатическим зарядом). Поэтому, в частности, является обоснованной постановка задачи по созданию аналога транзистора, обеспечивающего такое усиление. Это делает актуальной разработку

теории формирования двойных слоев на границе раздела противоположно заряженных сеток, осуществляемую в данной работе.

Для работы простейшего преобразователя, основанного на механической передаче сигналов, усиление может быть обеспечено, за счет введения дополнительного канала, по которому поступают заряды, обеспечивающие переход приемника из одного состояния в другое. Упрощенно говоря, в нейроне, использующем механическое преобразование, сжатие одного геля ограниченного в системе приводит к набуханию другого. (Реакция гелей на механические воздействия в различных системах в настоящее время также хорошо изучена; помимо уже цитированных, здесь можно упомянуть также работы [97-104].)

Компенсация неизбежных потерь по энергии может быть произведена за счет внесения в систему дополнительного воздействия. Более подробно данные вопросы будут рассматриваться в основной части, в разделе, посвященном работе механохимических и хемомеханических преобразователей. Перейдем к рассмотрению предпосылок для разработки средств считывания и записи информации в искусственную нейронную сеть на основе полиэлектролитов.

5 Предпосылки для создания средств считывания и записи информации в искусственную нейронную сеть на основе полимерных гидрогелей

Для создания нейрокомпьютера на основе полиэлектrolитов и, шире, искусственного мозга, способного дублировать человеческий, недостаточно построить собственно нейронную сеть, т.е. систему связанных друг с другом искусственных нейронов. Требуется найти средства, которые позволяют вносить информацию в такую сеть (т.е. изменять значения весов, отвечающих каждому из адаптивных сумматоров по отдельности) и ее считывать. Конечной задачей программы по созданию нейрокомпьютера на основе полиэлектrolитов является полная запись в искусственный мозг человеческого сознания, т.е. неограниченно долгое продление существования индивида на другом носителе. Поэтому еще на начальных стадиях разработки имеет смысл ориентироваться сразу на средства, позволяющие оперировать с очень большими объемами информации.

В то же время для устройств **считывания** информации из нейронной сети, использование электродов приемлемо. Действительно, даже если отталкиваться от аналогии с человеческим организмом, то число «входов» (рецепторов, к которым можно отнести и нервные окончания на сетчатке глаза, и рецепторы, распределенные по поверхности кожи, и другие) оказывается намного большим, чем число «выходов». Несколько упрощая, можно сказать, что существо, обладающее нейронной сетью рассматриваемого типа в качестве аналога головного мозга, может быть снабжено только сравнительно небольшим количеством числом периферийных устройств. Минимальный набор составляют системы управления опорно-двигательным аппаратом и голосовым каналом передачи информации.

Исходя из этих соображений, в данном подразделе рассматриваются только два вопроса: существующие предпосылки для записи информации в нейронную сеть оптическими средствами, а также считывание информации из жидкофазных систем с помощью электронных зондов.

5.1 Предпосылки для создания оптических средств записи информации в искусственную нейронную сеть на основе полиэлектролитов

Одной из предпосылок для разработки рассматриваемых средств записи информации являются некоторые особенности эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей, экспериментально обнаруженные в [45] и отраженные, на данный момент, только в цитированной диссертационной работе и, отчасти в монографии [30;78]. Самих по себе этих результатов заведомо недостаточно для формулировки выводов, позволяющих использовать эффект дистанционного взаимодействия в нейрокомпьютеринге. Указанные результаты находятся в полном соответствии с выводами теории, излагаемой в основной части работы, что дает основания для использования указанных эффектов для разработки систем записи информации в искусственную нейронную сеть на основе полиэлектролитов.

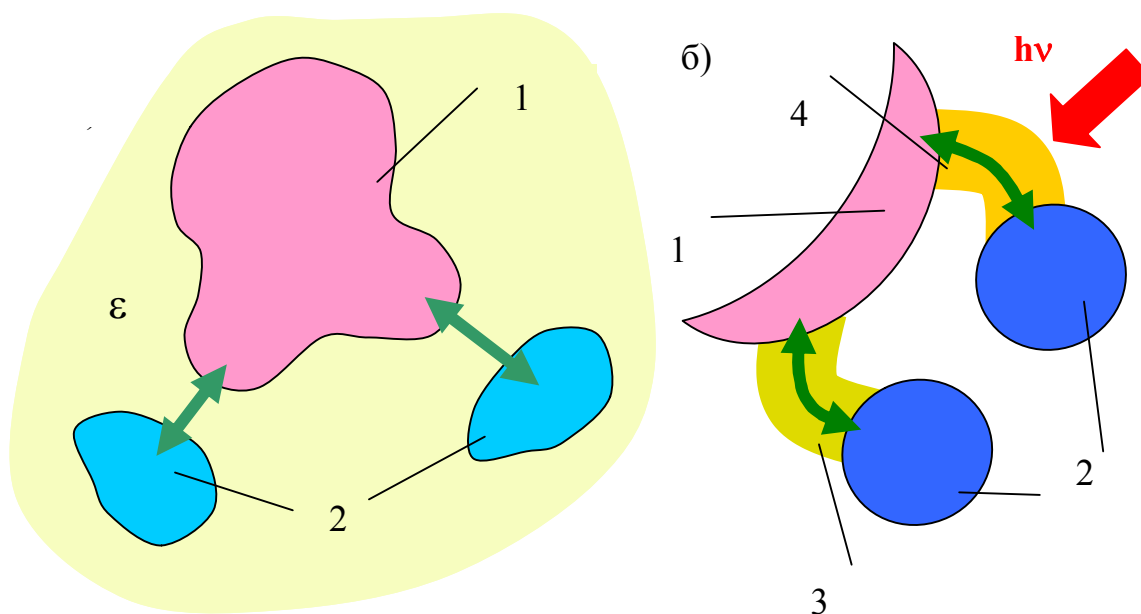
Как было отмечено выше, эффект дистанционного взаимодействия гидрогелей определяется появлением некомпенсированного заряда у обеих сеток. При значительных расстояниях между образцами взаимное притяжение некомпенсированных зарядов не играет роли. При небольших расстояниях между ними данный фактор способен влиять на гель, что подробнее рассматривается в разделах 6, 7. Следовательно, при дистанционном взаимодействии сшитых сеток должна существовать зависимость степени набухания геля от расстояния между образцами. Такие зависимости действительно обнаруживаются в экспериментах [45], как это и было отмечено в [30].

Вначале покажем, как указанный эффект может быть использован для записи информации в искусственную нейронную сеть, а затем перейдем к анализу экспериментальных результатов, полученных к настоящему времени.

Обратимся к рисунку 17, на котором показана схема фрагмента искусственного нейрона, содержащего два аналога синапса и собственно тело нейрона, осуществляющего операцию суммирования сигналов.

«Откликом» системы, т.е. результатом адаптивного суммирования, является полный заряд, приобретаемый гелем, играющим роль тела нейрона. Этот заряд определяет все остальные

характеристики геля, в частности, его степень набухания. Данный заряд определяется и тем, какой именно заряд приобретет гель, химически связывающий протоны, по реакции (рисунок 5), и тем, на каком расстоянии друг от друга находятся образцы. Если таких образцов, выполняющих функции генератора протонов, несколько (рисунок 17а), то гель, являющийся приемником химического сигнала, будет испытывать влияние каждого из них.



а) образцы взаимодействуют в однородной среде со значением диэлектрической проницаемости ϵ , б) результат взаимодействия образцов определяется различными значениями диэлектрической проницаемости; 1 – гель, являющийся акцептором протонов, 2 – гель, являющийся донором протонов, 3 и 4 – трубки, заполненные средами с различными ϵ (задается интенсивностью излучения оптического диапазона).

Рисунок 17 – Схема дистанционного взаимодействия гидрогелей для случая нескольких образцов

Это влияние определяется электростатическими силами, т.е. в том числе, зависит от конкретного значения диэлектрической проницаемости среды между образцами. Значение диэлектрической проницаемости для различных образцов – генераторов ионов можно менять независимым друг от друга образом, например, если поместить их в изолированные трубки, т.е. перейти от рисунка 17а к 17б.

Таким образом, варьируя значение диэлектрической проницаемости в участках трубок, которые связывают образцы,

служащие донорами и акцепторами протонов, с помощью излучения оптического диапазона можно изменять веса, с которыми гель 1 осуществляет адаптивное суммирование химических сигналов. Следовательно, задача сводится к поиску сред, которые могли бы изменять значение показателя преломления под воздействием светового излучения. Такие среды существуют и будут рассматриваться ниже.

Рассмотрим теперь кратко экспериментальные результаты, свидетельствующие в пользу вывода о зависимости степени набухания гелей, являющихся приемником и передатчиком химического сигнала от расстояния между образцами.

В [45] установлено, что дистанционное влияние геля ПЭИ на K_n гидрогелей ПАК разной степени сшивки зависит от расстояния (l) между двумя сетками.

Данные кондуктометрического определения электропроводности жидкостей, взятых из проб над гелями [30;45], хорошо согласуются с результатами изменения K_n гидрогеля ПАК в присутствии геля ПЭИ. Высокое значение электропроводности соответствует максимуму набухания, наблюдающемуся на зависимости K_n от расстояния между двумя гелями. Увеличение относительной электропроводности обусловлено повышением числа подвижных ионов в водной среде [45]. Причинами увеличения числа заряженных групп, в свою очередь, является, как это вытекает из развитой теории, электрическое поле, возникающее между противоположно заряженными гелями, а также ионный обмен [30].

Сравнение кривых изменения K_n гидрогелей ПАК разной степени сшивки от расстояния при дистанционном взаимодействии гелей ПАК и ПЭИ представлено в [45].

В работе [45] также была исследована зависимость коэффициента набухания K_n ПАК от расстояния между гелями ПАК и ПЭИ при различной ионной силе растворов KCl.

Максимум коэффициента набухания, обнаруженный в водной среде, при увеличении ионной силы от 0,001 до 0,01 подавляется и исчезает при дальнейшем повышении концентрации KCl до 0,1 н.

Максимальное набухания геля ПАК при больших расстояниях отвечает ионной силе раствора 0,001, и существенно превышает значения, полученные для случая чистой воды [45]). Наблюдаемые явления можно объяснить ионным обменом, т.е. «вымыванием» ионов водорода и их заменой на ионы калия в объеме геля. В

частности, рост K_n г-ПАК при ионной силе раствора 0,001 и 0,01 с увеличением расстояния между двумя гелями может быть обусловлен только обменом ионов водорода на ионы калия. В этом случае слабоионный (кислотный) гель переходит в солевую форму, которая отличается существенно более высокими степенями набухания.

В разделе 7 развита теория, которая позволяет интерпретировать описанные выше экспериментальные результаты, сделать определенные прогнозы относительно дистанционного взаимодействия гелей при условиях эксперимента, отличающихся от использованных в [45]. В частности, данная теория показывает, что, изменяя значение диэлектрической проницаемости среды действительно можно варьировать веса, характеризующие отдельный адаптивный сумматор. Рассмотрим, как именно можно осуществить изменение диэлектрической проницаемости среды.

Изменение ε может происходить, прежде всего, за счет изменения дипольного момента отдельных функциональных групп полимера. Примеры такого рода реакции хорошо известны и описаны в литературе, один из них показан на рисунке 18. В данном случае под воздействием УФ излучения происходит *транс-цис* изомеризация азобензольного хромофора [105;106].

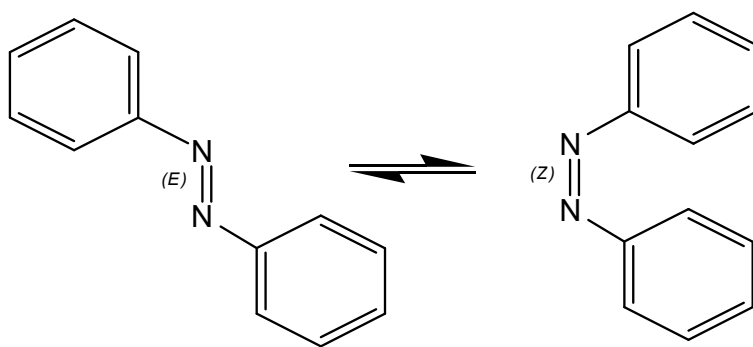


Рисунок 18 – Пример реакции, отвечающей изменению дипольного момента молекулы под воздействием светового излучения

Указанная реакция может протекать и тогда, когда показанное на рисунке 18 соединение входит в состав функциональной группы, привитой к макромолекулярной цепи. В этом случае изменения диэлектрической проницаемости среды можно добиться через изменение гидрофобно-гидрофильного баланса водорастворимого сополимера, содержащего как гидрофобные, так и гидрофильные звенья.

Пример сополимера, содержащего гидрофильные и гидрофобные функциональные группы показан на рисунке 19. В качестве гидрофильной группы выступает обычная карбоксилатная группа, а в качестве гидрофобной - отрезок линейной цепи $-(CH_2)_n-H$ с небольшим числом n . Если число n мало, а относительное число звеньев N^- , содержащих группы $-(CH_2)_n-H$, в полимере невелико, то молекула, представленная на рисунке 19, будет растворяться в воде.

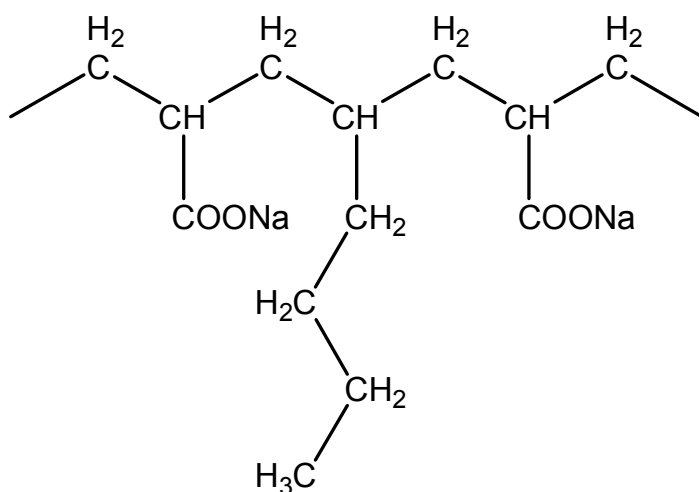


Рисунок 19 – Пример сополимера, содержащего гидрофобные и гидрофильные мономерные звенья

При увеличении относительного числа N^- гидрофобные взаимодействия будут усиливаться. Линейный полимер перестанет растворяться в воде, а его сшитый аналог утратит способность к набуханию. Достаточно просто подобрать условия, при которых будет иметь место следующий эффект. Полимер со сравнительно короткой цепью $-(CH_2)_n-H$ растворяется, а его гомолог с цепью длины на единицу большей, т.е. сополимер, содержащий группу $-(CH_2)_{n+1}-H$, - нет. Этот эффект несколько упрощенно можно охарактеризовать так: увеличение длины цепи, отвечающей за гидрофобные взаимодействия, приводит к их усилению.

Гидрофобные взаимодействия могут быть усилены также с помощью изменения поляризуемости отдельных функциональных групп, что делает сополимер, представленный на рисунке 20,

чувствительным к свету в диапазоне длин волн, вызывающих переход рисунок 15 [105;106].

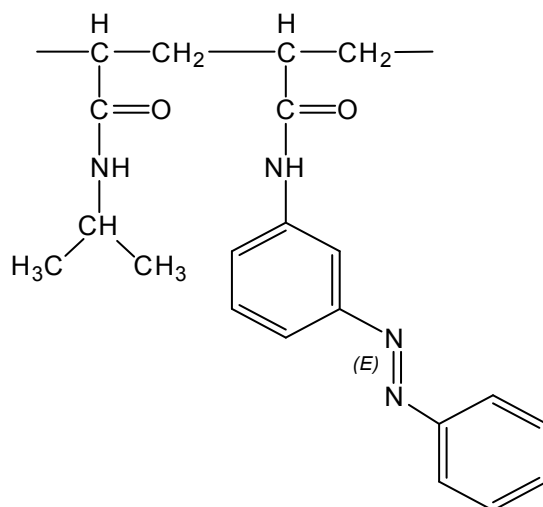


Рисунок 20 – Пример светочувствительного сополимера [105;106]

Сополимер, формула которого показана на рисунке 20, исследован в настоящее время как в линейной, так и в сшитой формах. Получены убедительные свидетельства изменения объема геля под воздействием УФ излучения как минимум в несколько раз [105;106].

Можно поступить и противоположным образом, оставляя неизменными характеристики гидрофобных групп, тем или иным способом регулировать гидрофильные взаимодействия. Для этого существует целый ряд возможностей.

Наиболее очевидной является изменение степени заряженности сетки. Пример реакции, протекающей под воздействием УФ излучения, показан на рисунке 21. Можно предложить также и ряд более простых (с точки зрения механизма светочувствительности) систем. В частности, в работах [105;106] описаны гели, содержащие хромофорные группы, рисунок 22.

Чувствительность таких гелей к свету, предположительно, основывается на тепловом механизме. Хромофор способен селективно поглощать излучение определенной длины волны. При этом изменяется температура образца, что приводит к изменению степени набухания геля в соответствии с механизмом, рассмотренным выше.

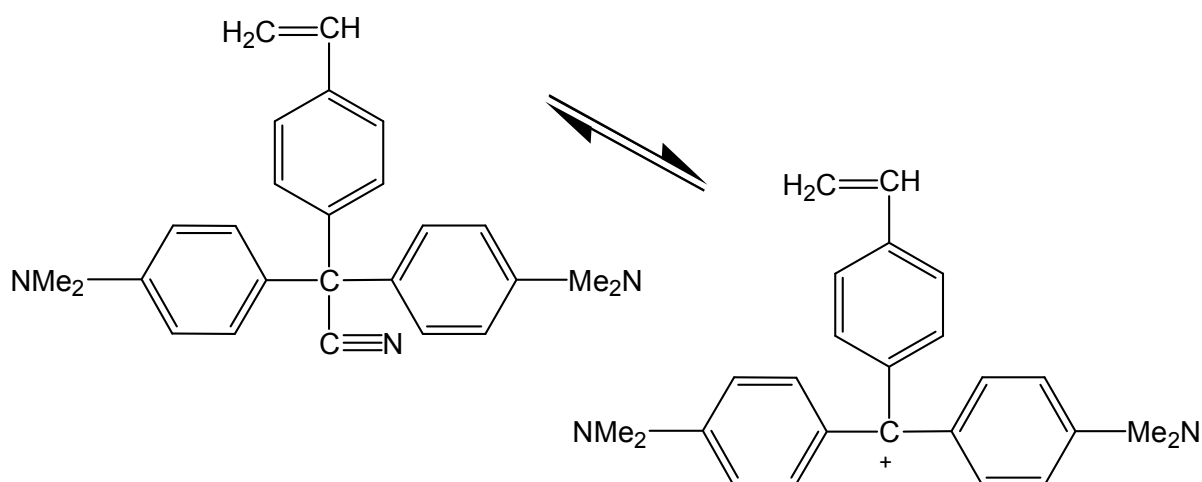


Рисунок 21 – Пример фотохимической реакции, изменяющей заряженность функциональных групп сополимера

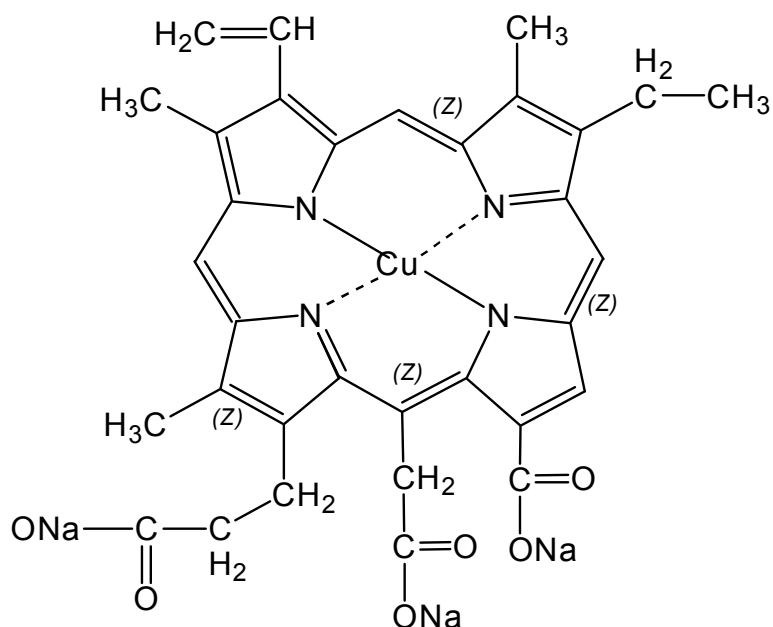


Рисунок 22 – Пример хромофора

В настоящее время имеются прямые экспериментальные доказательства существования гидрофильных полимеров, чувствительных к свету. Это делает реалистичной постановку вопроса о записи информации в искусственную нейронную сеть при помощи светового излучения.

5.2 Вопросы создания электронных средств считывания информации из искусственной нейронной сети на основе полиэлектrolитов

Наиболее удобный способ считывания информации из искусственной нейронной сети на основе полиэлектrolитов (ИНСПЭ) основывается на использовании электродов, так как они способны непосредственно преобразовать «химический сигнал», т.е. поток ионов, в электрический. При этом очевидно, что речь идет об использовании электродов малого диаметра, т.е. о проволочных зондах. О чем подробнее говорится в [78], в электрохимии преимущественно отрабатывались методы использования электродов большого диаметра. В то же время, как показывает прямая аналогия с задачами физики плазмы [107;108], переход от крупных электродов к зондам обладает выраженной спецификой, которая [78] проявляется особенно наглядно при работе с системами, содержащими нечетное число электродов.

Следовательно, потребности разработки ИНСПЭ, а также разработки систем управления печатью на основе полиэлектrolитов (раздел 7) вынуждают поставить вопрос о систематическом изучении зондовых методов применительно к полиэлектrolитам.

В настоящее время зондовые методы развиты преимущественно в физике плазмы [107;108], где установлено, что они обладают весьма широкими возможностями, вплоть до проведения измерений функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) при повышенных давлениях [109;110].

Именно возможность перехода к измерениям в среде с диффузионным движением частиц (в противоположность режиму свободного пролета, используемому в классической теории Ленгмюра) делает обоснованной постановку вопроса о разработке зондовых методов для изучения слабых и умеренно концентрированных растворов.

При использовании зондов в качестве управляющих и информационных электродов (особенно это относится к системам с нечетным числом электродов) возникает вполне определенная трудность – необходимость учета вариаций потенциала между собственно зондом и призондовыми областями при вариациях электрического тока. Основы методов, которые позволяют решить данную обширную задачу, закладываются в [78]. В ней, в частности,

показано с помощью трехэлектродных измерительных систем можно определить абсолютное значение электродного потенциала экспериментальным путем. Это, наряду с развитой теорией неравновесных двойных слоев, деформирующихся при протекании эклектического тока, создает все необходимые условия для последовательного описания вариаций зондового потенциала. Такие вариации могут иметь место, когда на зонд имеется сток ионной компоненты, а также, когда зонд используется в качестве управляющего электрода и через него протекает ненулевой электрический ток, а равно в других случаях, не представляющих интереса для целей данной работы.

Экспериментальные результаты по применению зондовых методов, доказывающие возможность измерения абсолютных значений зондового потенциала, представлены в разделе [78].

Таким образом, в настоящее время имеются все необходимые предпосылки для создания искусственного нейрона на основе полиэлектролитов, а, следовательно, и для создания ИНСПЭ.

Обоснование выбранного направления. Современное состояние исследований в области физической химии позволяет говорить о становлении нового научного направления – физико-химической информатики. Возможности создания нейрокомпьютера на основе полимерных систем связано с особенностями поведения зарядов макромолекул и эффектом, обнаруженным - в ходе выполнения цикла работ в ИХН им. А.Б. Бектурова.

Для работы простейшего преобразователя, основанного на механической передаче сигналов, усиление может быть обеспечено, за счет введения дополнительного канала, по которому поступают заряды, обеспечивающие переход приемника из одного состояния в другое. Для реализации нейрокомпьютера на основе полиэлектролитов требуется найти пути, которые позволяют вносить информацию в такую сеть и ее считывать.

Запись информации в искусственную нейронную сеть можно вести при помощи светового излучения. В настоящее время имеются прямые экспериментальные доказательства существования гидрофильных полимеров, чувствительных к свету. Это делает вполне реалистичной постановку вопроса и требует предварительной разработки теории эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей.

Непосредственно преобразовать «химический сигнал» в электрический, т.е. преобразовать поток ионов в электрический ток, способны электроды, что вынуждает поставить вопрос о систематическом изучении зондовых методов применительно к полиэлектролитам.

Таким образом, в настоящее время имеются все необходимые предпосылки для создания искусственного нейрона на основе полиэлектролитов.

6 Теория контактных взаимодействий гидрогелей и некоторые ее практические приложения

Данный раздел посвящён решению наиболее важного вопроса современной теории полиэлектролитных гидрогелей – выявлению противоречий, существующих между подходами к интерпретации набухания сшитых заряженных сеток и их разрешению.

Доказывается, что разрешение указанных противоречий имеет непосредственное практическое значение для реализации программы по созданию нейрокомпьютера на основе полиэлектролитов.

С целью уточнения места, которое занимает решение данной задачи в осуществлении первых шагов по реализации упомянутой программы, в разделе 6.1 рассматривается возможная последовательность выполнения работ, завершающихся созданием нейрокомпьютера. В данном пункте, на основе материалов, представленных в разделе 2, приводятся дополнительные аргументы в пользу того, что решаемые в данной работе вопросы являются ключевыми для реализации **всех практических разделов** указанной выше программы.

В разделе 6.2 рассматриваются наиболее простые устройства, которые могут быть выполнены на основе полиэлектролитных структур, аналогичных полупроводниковым диодам и триодам (транзисторам). Показано, что такие структуры могут быть положены в основу датчиков давления нового типа, предназначенных, в частности, для использования в системах охранной сигнализации. В разделе 6.3 кратко затрагиваются перспективы использования полиэлектролитов для разработки телевизионных экранов нового типа, предназначенных для комплектации кабельного вещания на основе волоконно-оптических линий связи (ВОЛС).

Следует отметить, что для данных целей можно использовать гидрогели на основе оксида ванадия, которые были исследовали в работах [111-115]

6.1 Возможная структура работ по выполнению программы создания нейрокомпьютера на основе полиэлектролитов: формирование инновационного кластера

Рассмотрим структуру и последовательность выполнения работ, конечной целью которых является создание аналога головного мозга на основе полиэлектролитов.

Первым этапом выполнения указанных работ является собственно создание искусственного нейрона (рисунок 23). Как было показано в разделе 2, для этого в настоящее время имеются все необходимые предпосылки, но целый ряд задач остается нерешенным. Второй этап предполагает разработку **прямых** методов синтеза сети, содержащей большое количество искусственных нейронов.

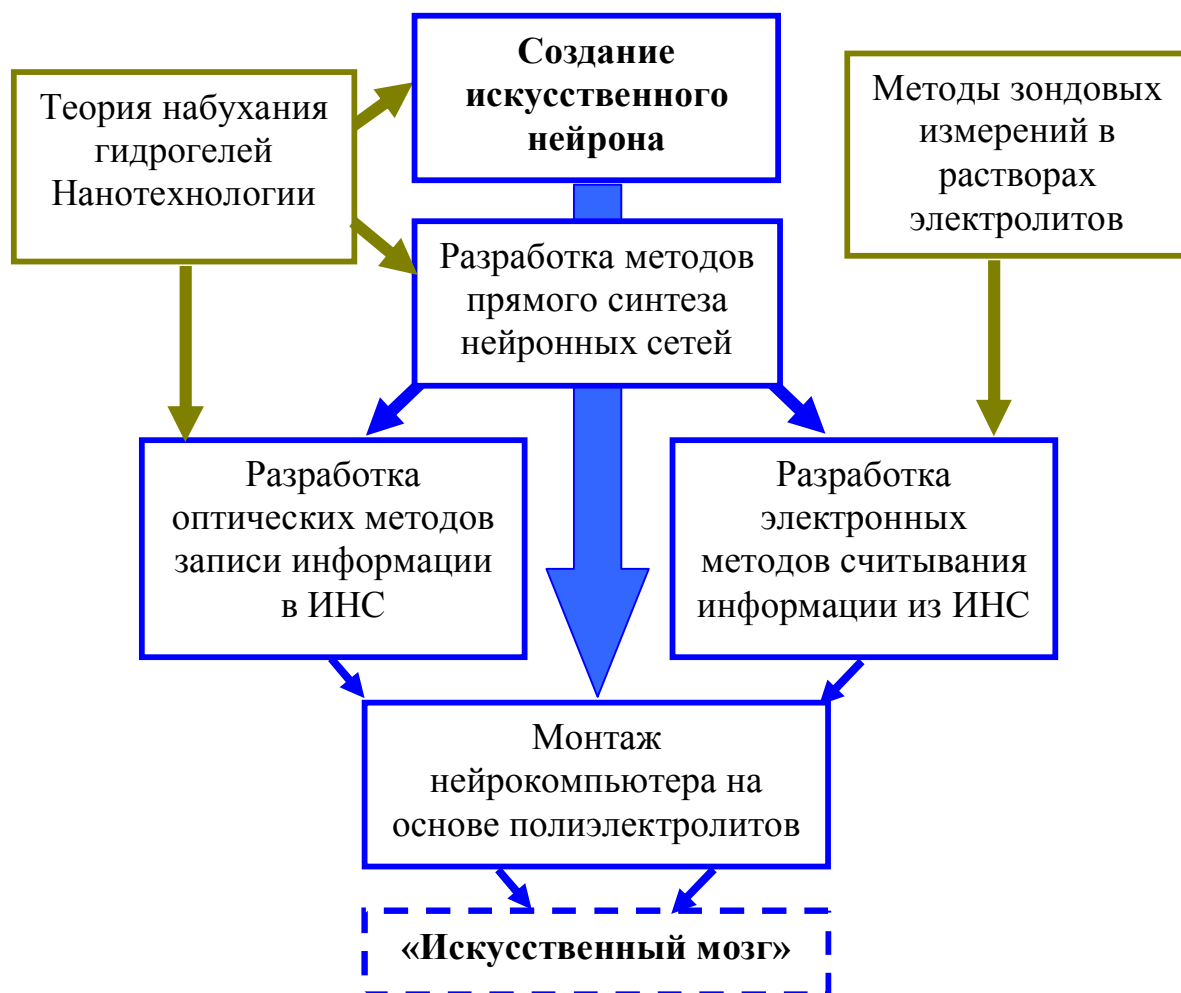


Рисунок 23 – Общая схема выполнения работ по созданию нейрокомпьютера на основе полиэлектролитов

Для этого в настоящее время также имеются необходимые предпосылки, в частности, разработаны методы матричной полимеризации и получен целый ряд существенных результатов в области изучения процессов самоорганизации в полимерах.

Для решения данной задачи также весьма существенным является последовательное теоретическое описание структур, содержащих полимеры с различным знаком заряда. Иначе говоря, теория набухания «составных» сеток, в которых чередуются области различного знака заряда, является ключевой и для данного этапа работ. Следующие этапы связаны с решением проблемы записи информации в нейронную сеть оптическими методами и проблемы считывания информации из нее.

Поскольку, как это было показано в разделе 2, запись информации также происходит с участием изменения степени набухания гидрогеля, работы по данному этапу также требуют привлечения результатов теории, о которой говорилось выше. Процессы считывания информации представляют собой самостоятельную задачу, которой посвящен [78], в котором заложена теоретическая и экспериментальная база для проведения зондовых измерений в жидкофазных системах. Характер остальных этапов, объединенных на рисунке 3.1 под названием «Монтаж нейрокомпьютера на основе полиэлектролитов», в значительной степени определяется назначением устройства. В настоящее время простейшую модификацию нейрокомпьютера предполагается использовать для целей медицинской диагностики.

Программа предусматривает также разработку устройств, имеющих непосредственное коммерческое значение на каждом из этапов ее выполнения. Они вынесены на рисунок 24. Детализация структуры работ в данном направлении также показана на рисунке 24.

К этим устройствам относятся, прежде всего, датчики давления различных модификаций, датчики температуры, кислотности и засоленности среды. Указанные датчики являются наиболее простой разновидностью информационного устройства, использующего полимерные гидрогели, и их производство может быть налажено в самые сжатые сроки. Рассмотрению принципа действия датчиков давления на основе полиэлектролитов посвящен раздел 6.2, в нем же кратко затрагиваются вопросы разработки измерителей других физических величин. В разделе 6.3 рассматривается принцип

действия телевизионного экрана нового типа, также использующего полиэлектrolиты.

Завершая вводный раздел, отметим, что совокупность рассматриваемых в данной работе устройств способна сформировать инновационный кластер. Прежде всего, это определяется тем, что все перечисленные устройства используют один и тот же материал – полимерные гидрогели, и, следовательно, может быть поставлен вопрос об одновременной организации и производства собственно геля, технологических линий, выпускающих перечисленные в работе устройства. Это позволит обеспечить внутренний рынок сбыта даже для малосерийного отечественного производства геля (отметим, что данная задача до сих пор остается нерешенной).

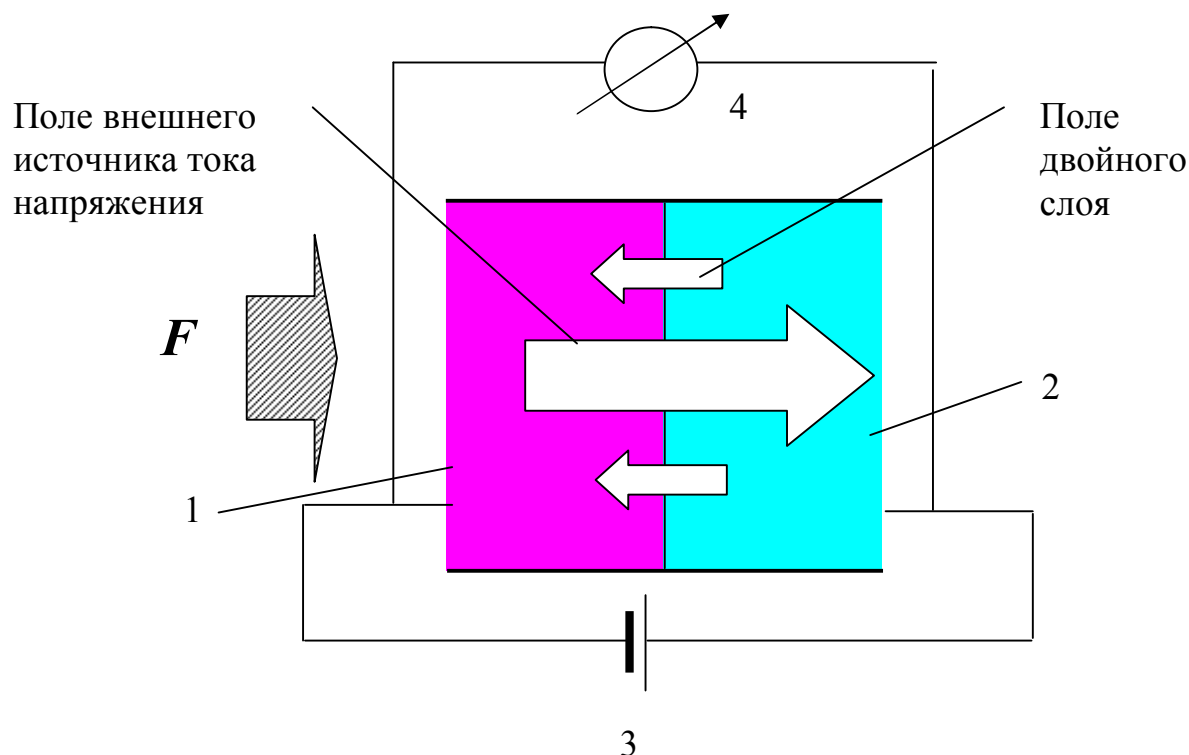


Рисунок 24 – Первый этап работ по созданию нейрокомпьютера и его теоретическое обеспечение

6.2 Сенсорные устройства и системы охранной сигнализации на основе полиэлектролитов

В данном разделе преимущественно рассматриваются принципы действия датчиков давления и вибраций на основе полиэлектролитов. Такие устройства в настоящее время имеют достаточно широкий сбыт как составная часть систем охранной сигнализации (регистрация колебаний полов и стен охраняемого помещения и т.д.), что и оправдывает постановку вопроса о целесообразности их производства.

Простейшая схема датчика давления показана на рисунке 25. Основным ее рабочим узлом является бинарная пластина, выполненная из контактирующих полиэлектролитных сеток, обладающих противоположным знаком заряда.



1 – гель, несущий положительный заряд, 2 – отрицательный, 3 – источник, работающий в гальваностатическом режиме по переменному току, 4 – измеритель напряжения

Рисунок 25 – Схема датчика давления на основе механически деформируемого биполярного перехода в системе из противоположно заряженных полиэлектролитных сеток

Соответственно, для описания работы такой системы весьма важным является последовательное описание явлений, протекающих при контакте противоположно заряженных сеток. Теория таких явлений в данной работе рассматривается впервые. Несколько упрощая, можно сказать, что представления о существовании солевых связей приводят к взаимному уничтожению противоположных зарядов, в то время как предлагаемая теория позволяет интерпретировать образование комплексов даже в том случае, когда образования собственно химических связей не имеет места.

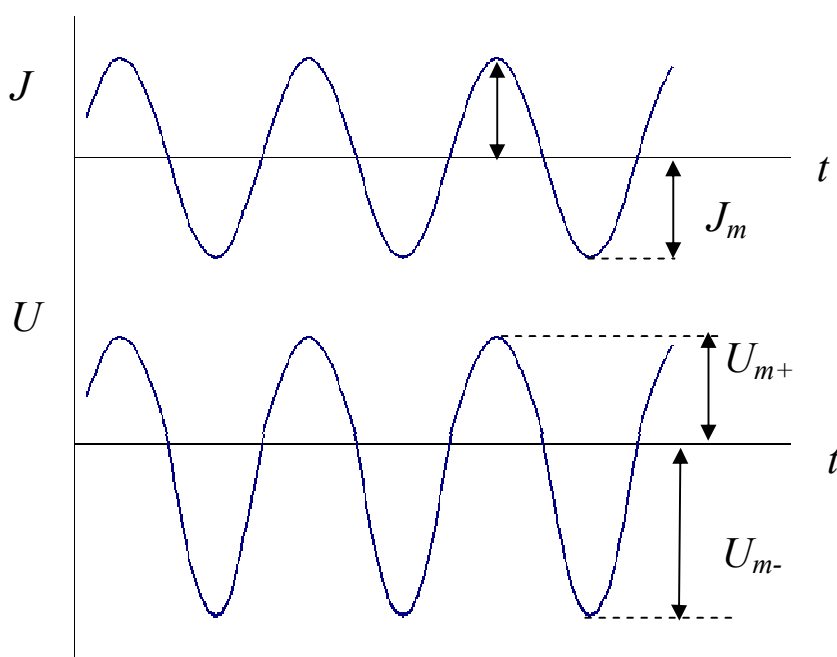
Как будет показано в разделах 6.4 и 6.5, существуют очень веские аргументы в пользу диффузионной теории набухания гидрогелей, которая, при рассмотрении контактных явлений дает результаты прямо противоположные формальному осмотическому подходу. Из нее, в частности, вытекает, что на границе раздела двух сеток, несущих противоположный знак заряда, образуется не зона, в которой заряды взаимно компенсируются, а двойной слой, причем с амплитудой большей исходной.

Для разработки датчиков давления на основе полиэлектrolитов существенно, что характер двойного слоя сильно зависит от плотности сеточного заряда. Иначе говоря, можно реализовать некий аналог транзистора, у которого роль «базы», т.е. управляющего электрода будет играть внешнее механическое давление. Схема включения такого «транзистора» (реально представляющего собой диодную структуру) показана на рисунке 25.

В данной схеме, как это имеет место и для полупроводникового диода, используется переход, который может быть смещен как в прямом, так и в обратном направлениях. При этом величина тока через систему зависит от того, насколько велика амплитуда поля двойного слоя (упрощенно говоря, используется «закрытый» переход, и поэтому ток сильно меняется при изменении характеристик двойного слоя).

Подчеркнем, что измерения можно проводить и в режиме переменного тока. Это позволяет предотвратить коллапс геля, который в данном случае выступает как паразитное явление. Сказанное иллюстрирует рисунок 26. Переменный ток, протекающий через рассматриваемый переход, остается неизменным по амплитуде, так как используется гальваностатический режим, что обеспечивает отсутствие коллапса образца. В частности, амплитуда

положительного и отрицательного полупериодов *по току* одинакова, т.к. она задается внешним источником. На одном из полупериодов (рисунок 26) поле двойного электрического слоя ослабляет поле внешнего источника, а на другом – его усиливает. Поэтому амплитуда положительного и отрицательного полупериодов *по напряжению* будет различной. Измеряя разность амплитуд положительного и отрицательного полупериодов по напряжению, можно определить амплитуду приложенной механической силы, вызывающей изменение плотности геля и, соответственно, характеристик двойного электрического слоя в области контакта противоположно заряженных сеток.



U_{m+} и U_{m-} - амплитуды положительного и отрицательного полупериодов по напряжению, соответственно, J_m - амплитуда переменного сигнала по току

Рисунок 26 – К измерению характеристик двойного электрического слоя в области контакта

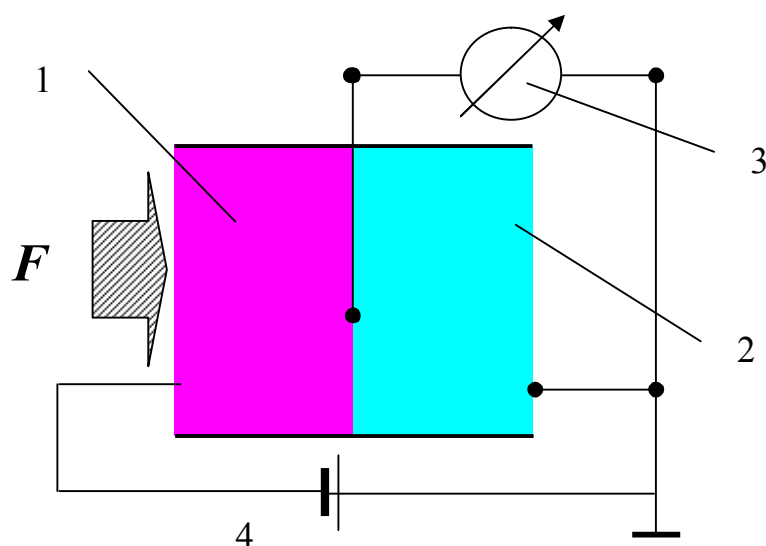
Подчеркнем еще раз, такая система будет работоспособна только в том случае, когда переходный слой обладает свойствами полупроводникового перехода, что возвращает к вопросу об адекватности диффузионной теории набухания гелей.

Далее, использование стороннего источника тока нежелательно (выделение тепла приводит не только к избыточному расходу энергии, но и к изменению характеристик рабочих узлов во времени). Рассмотрим возможности, которые предоставляют диодные

структуры на основе полиэлектролитов для создания датчиков давления, не требующих использования сторонних источников энергии. Таким свойством обладают, в частности, пьезоэлектрики, которые способны генерировать электрический сигнал под воздействием механической нагрузки.

Кроме того, одним из основных преимуществ пьезоэлементов, делающих возможным их применение, в частности в туннельных микроскопах (движение зонда относительно исследуемой поверхности), является реализуемость высокоточного изменения размеров кристалла под внешним воздействием. Использование полиэлектролитных гидрогелей в датчиках давления (в т.ч. в микрофонах) также может идти по этому пути, если от двухэлектродных систем перейти к трехэлектродным.

Рассмотрим рисунок 27, на котором представлена трехэлектродная система, содержащая два образца противоположно заряженного гидрогеля и размещенный в месте контакта дополнительный электрод, например, зонд.



1 – положительно заряженный гидрогель, 2 – отрицательно заряженный гидрогель, 3 – измеритель напряжения, 4 – источник питания

Рисунок 27 – Схема трехэлектродного датчика давления на основе механически деформируемого биполярного перехода в системе из противоположно заряженных полиэлектролитных сеток

В этой схеме внешнее давление может быть достаточно малым. Более того, оно вовсе не обязательно должно вызывать изменение характеристик геля (например, плотности его сеточных групп).

Достаточно обеспечить небольшое смещение места контакта относительно зонда, чтобы получить существенное изменение сигнала. Фактически в этой схеме используется перемещение зонда вдоль области двойного слоя. В данной области потенциал меняется на величину порядка перепада напряжения на слое на длинах порядка радиуса Дебая. Именно это обстоятельство делает рассматриваемую схему высокочувствительной.

Впрочем, можно предусмотреть меры понижения чувствительности такой схемы, чтобы избежать появления шумов, связанных с колебаниями сетки. Этого можно добиться, в частности путем увеличения радиуса Дебая за счет перехода к слабо заряженным сеткам.

Использование дополнительного источника напряжения в схеме рисунка 27, строго говоря, не является обязательным, его включение в схему существенно ослабляет требования к точности геометрической формы используемых пластин, выполняемых из гидрогеля.

Таким образом, именно многоэлектродные жидкофазные системы создают обнадеживающие перспективы для разработки сенсорных устройств и, следовательно, предпосылки для завоевания собственного сегмента на рынке информационных технологий. Вместе с тем, многоэлектродные системы, если говорить об электрохимических ячейках, изучены наименее полно. Более того, при анализе свойств таких систем возникает целый ряд вопросов фундаментального характера, в частности, связанных с нечетным числом задействованных электродов. В работах [109;110] рассматриваются особенности электрохимических систем с нечетным числом электродов, преимущественно трехэлектродные. Как показано в данных работах, электрохимическая система, содержащая нечетное количество электродов, обладает многими специфическими особенностями, которые не характерны для систем с четным числом электродов [78].

Уместно подчеркнуть, что конструкция датчиков такого типа как показана на рисунке 27, может быть предельно упрощена. Точнее, такие датчики могут быть сделаны пороговыми, сигнал которых вырабатывается только при переходе зонда из одной среды в другую. В частности, такой датчик можно использовать для определения частоты вибраций при решении тех задач, где не требуется измерение амплитуды возмущения (рисунок 28).

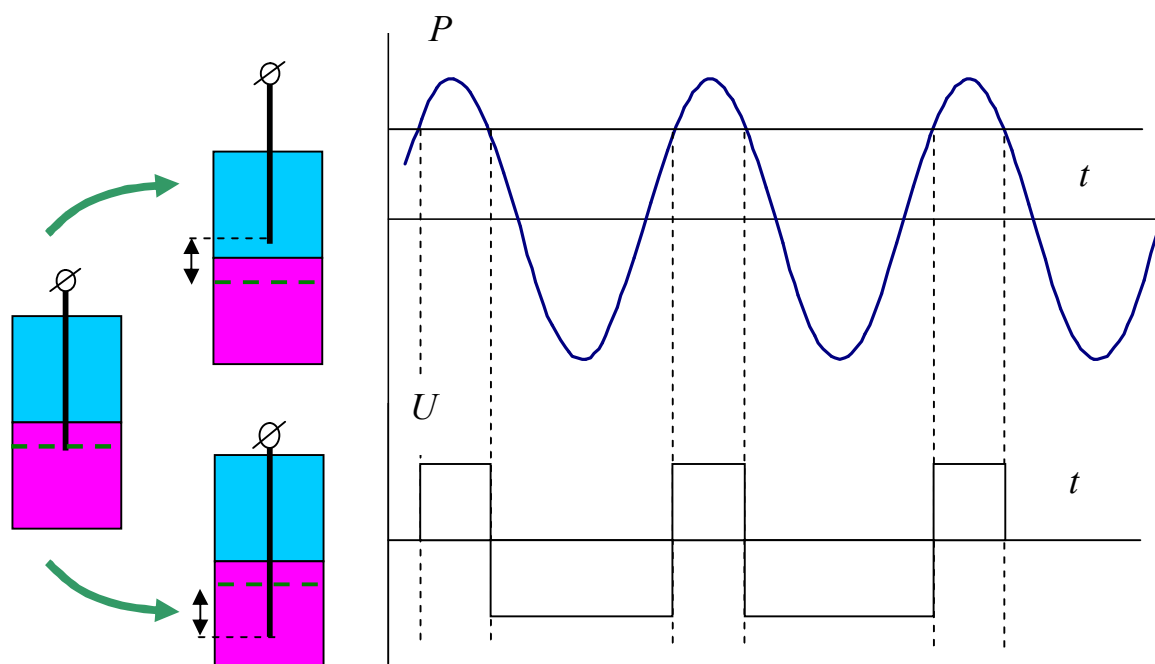


Рисунок 28 – Иллюстрация к использованию датчика давления в пороговом режиме

При этом амплитуда вибраций, вызывающих появление выходного сигнала, также может регулироваться: можно задать порог чувствительности, варьируя исходное местоположение зонда относительно поверхности контакта. Датчики указанного типа целесообразно использовать, в частности, для комплектации систем охранной сигнализации. Подчеркнем, что для таких систем дешевизна датчика является одним из существенных факторов, определяющих конкурентоспособность системы в целом. Во-первых, это связано с тем, что датчики, располагаемые в пределах открытой охраняемой территории, требуют сравнительно частой замены. Во-вторых, при низкой стоимости отдельного датчика система охранной сигнализации в целом может быть построена с использованием нейросетевых принципов, направленных на решение задачи распознавания акустического (вибрационного) образа, вторгшегося в охраняемую зону объекта по принципу «свой – чужой».

Таким образом, эффект дистанционного взаимодействия гидрогелей открывает исключительно широкие перспективы для развития информационных технологий в РК. Поэтому данный эффект, а точнее, совокупность устройств, которые можно реализовать на его основе, может быть использован для создания инновационного кластера, данное понятие было подробно рассмотрено в [30].

6.3 Принцип работы телевизионного экрана на основе полиэлектролитов и некоторые другие типы измерительных устройств

Датчик давлений, рассмотренный в предыдущем подразделе, представляет собой один из вариантов механохимического преобразователя, сопряженного с хеомоэлектрическим преобразователем. Спектр химических преобразователей достаточно широк, даже если не принимать во внимание новые возможности, открывающиеся благодаря обнаружению эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей [43-45]. В частности, в [8] описаны варианты конструкции запорно-регулирующей аппаратуры на основе механохимических преобразователей.

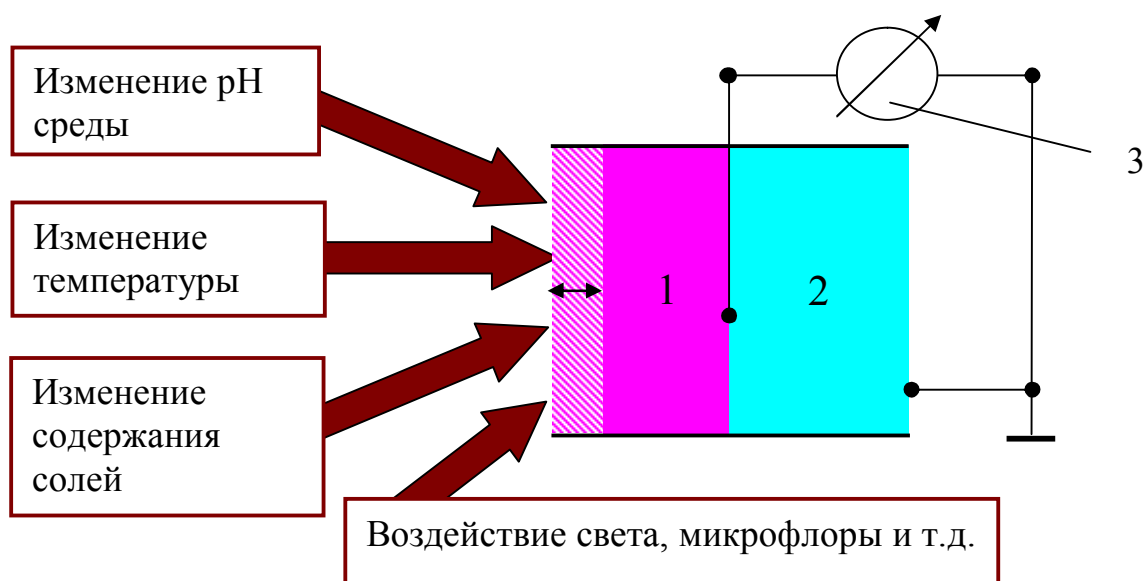
Этот факт определяет возможность создания также широкого круга других устройств, основанных на принципах, аналогичных описанным в разделе 6.2. Действительно, изменение степени набухания одного из гидрогелей, а точнее изменение плотности сеточного заряда не обязательно должно происходить под воздействием механических факторов, например, вибраций. Полностью аналогичный сигнал вырабатывается в конструкции (рисунок 29) при изменении кислотности среды или интегрального содержания.

Аналогичным образом могут быть построены и датчики, реагирующие на свет, изменение температуры и т.д. При этом особо важно, что пороговый датчик может использоваться в режиме реле. Иначе говоря, их использование обеспечивает усиление внешнего воздействия.

Данный факт вполне можно использовать для разработки новых принципов работы телевизионных и проекционных экранов. Основой для экрана такого типа является химический преобразователь, осуществляющий изменение цветности наружного покрытия при облучении рецептора светом определенной длины волны.

Работу экрана такого типа иллюстрирует рисунок 30. На нем показан: экран 1, представляющий собой совокупность ячеек, изменяющих цветность под воздействием излучения определенной длины волны, проектор 2, который в простейшем случае представляет собой лазер 3, испускающий луч, обеспечивающий строчную и кадровую развертку, блок развертки 4. Отметим, что конструкция блока развертки, обеспечивающего отклонение

лазерного луча, может быть в значительной степени заимствована, так как подобные блоки известны и широко применяются в распространенных лазерных принтерах (раздел 7).

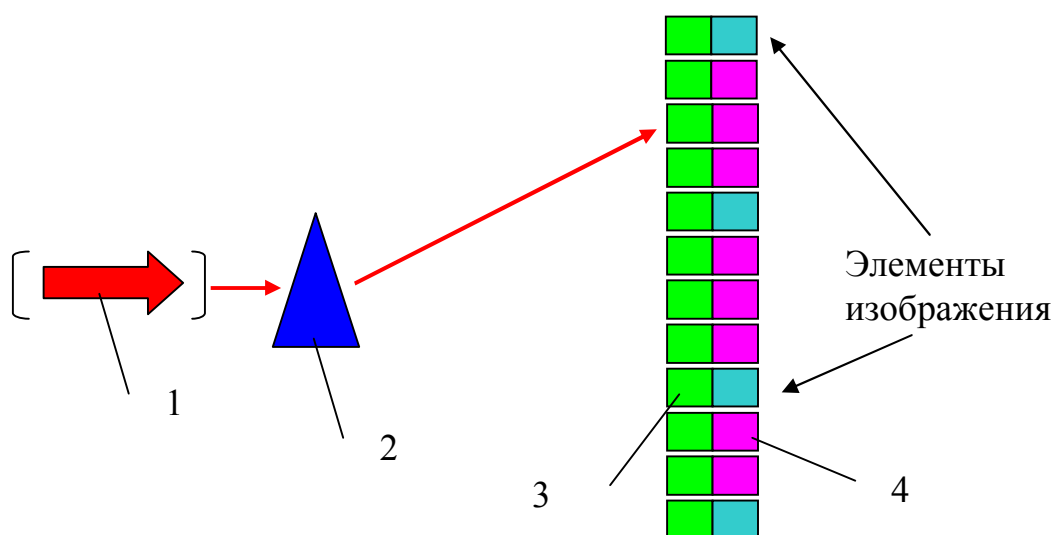


1 – гель, изменяющий плотность заряда сетки, 2 – противоположно заряженный гель, 3 – измеритель потенциала

Рисунок 29 – Возможные типы измерителей физических величин на основе хемозлектрического преобразователя

Работа такой системы полностью аналогична работе обычного телевизионного экрана. Отличие состоит в том, что вместо электронного луча используется лазерный, что позволяет монтировать конструкцию практически неограниченных габаритов на открытом воздухе, а вместо люминофора, нанесенного на внутреннюю поверхность колбы кинескопа, используются химические преобразователи, обеспечивающие изменение цветности. Сама конструкция указанных химических преобразователей рассматривается в разделе 7, так как они близки по принципу действия к устройствам печати на основе полиэлектролитов.

Основное преимущество экрана рассматриваемого типа по сравнению с используемым проекционным оборудованием состоит в том, что здесь нет необходимости использовать мощный источник света, комплектующий проектор. Как известно, именно дорогостоящие осветительные лампы большой яркости в настоящее время в основном определяют ресурс проектора по часам работы.



1 – лазер, 2 – отклоняющая система, 3 – светочувствительный гель, гель, изменяющий цветность

Рисунок 30 – Принцип действия телевизионного экрана на основе химических преобразователей

Ячейки 3 и 4 в совокупности составляют химический преобразователь, работа которого будет рассматриваться в разделе 7.

В дальнейшем рассматриваемый принцип может быть использован непосредственно для комплектации кабельного вещания, использующего ВОЛС. А именно, при использовании таких линий для кабельного телевизионного вещания приемник осуществляет последовательное преобразование оптического сигнала (идущего по линии ВОЛС) в электрический (управляющий традиционным телевизионным приемником), а затем наоборот – в излучение, воспринимаемое глазом.

Очевидно, что такая громоздкая схема определяется в значительной степени историческими факторами, так как существующие схемы телевизионных приемников изначально разрабатывались для случая передачи информации при помощи волн радиочастотного диапазона. При ориентации на использование ВОЛС промежуточные преобразования желательно исключить, что позволяют сделать экраны рассматриваемого типа.

Таким образом, ассортимент информационных устройств различного назначения, использующих в основе принципа работы химические преобразователи на основе полимерных гидрогелей, является более чем широким. В настоящее время полностью сложились предпосылки для перехода информационной техники к

следующему поколению элементной базы, которая, как многими и предсказывалось ранее, будет намного ближе к биологическим системам, чем полупроводники.

Поэтому разработка теории, описывающей преобразования, осуществляемые устройствами описанного выше типа, является в настоящее время более чем актуальной.

6.4 Особенности формирования диодных структур на границе противоположно заряженных гидрогелей

В следующем подразделе подробно рассматривается теория формирования двойного слоя на границе двух противоположно заряженных сеток. В данном подразделе рассматриваются качественные соображения, приводящие к тому же самому выводу. Доказывается, что имеет место превышение контактного давления набухания над бесконтактным. Полученный результат иллюстрирует рисунок 31. На нем схематически показаны положительно и отрицательно заряженные сетки, находящиеся в прямом контакте. На поверхности образцов, в соответствии с диффузионной теорией набухания гидрогелей, формируется двойной электрический слой, который и обеспечивает набухание сетки. Следует ожидать, что на поверхности контакта амплитуда двойного слоя окажется не такой, как на границе геля и раствора, а следовательно, изменится и сила, обеспечивающая растяжение сетки.

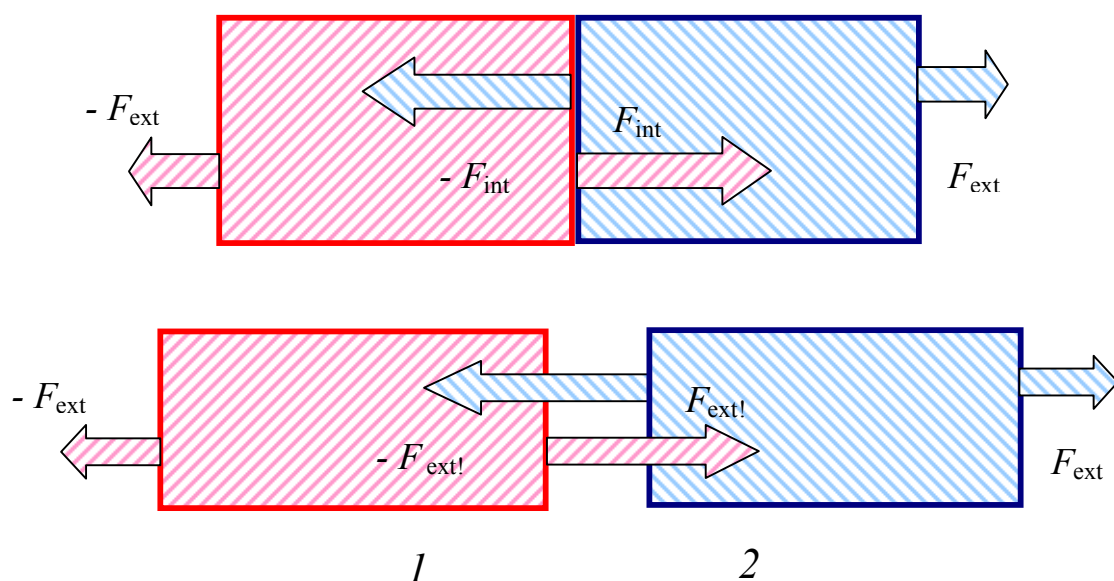


Рисунок 31 – Схема сил, действующих на положительно и отрицательно заряженные сетки при контакте

Сила, стягивающая противоположно заряженные образцы (F_{int}) превосходит силу, приложенную с поверхности комплекса в целом (F_{ext}).

Рисунок 31 подчеркивает, что сила, стягивающая два образца гидрогеля, заметно превосходит силы, приложенные к поверхности всего комплекса, состоящего из двух противоположно заряженных образцов.

Разумеется, такая система не может существовать в равновесном состоянии; разность давлений набухания компенсируется неоднородными деформациями образца, детальный расчет которых не представляет интереса для целей данной работы.

Наиболее существенный вывод, доказываемый ниже, состоит в том, что степень набухания комплекса в целом уменьшается по сравнению с аддитивной суммой, при этом нет необходимости использовать предположения об образовании солевых связей между противоположно заряженными функциональными группами полиэлектролитов. Иначе говоря, комплекс между гелями может образовываться даже тогда, когда *все функциональные группы остаются полностью диссоциированными*.

Этот вывод можно распространить и на образование комплексов между линейным и сшитым полиэлектролитами, а также между двумя линейными полиэлектролитами. Распространение сделанного выше вывода на системы, в состав которых входит линейный полиэлектролит, оправдывается тем, что размеры набухшего клубка существенно превосходят длину Дебая, т.е. выполняется основное предположение, на основании которого в разделе 6.5 проведены модельные расчеты.

В виду важности сделанного вывода, проиллюстрируем его качественными соображениями, из которых следует увеличение напряженности поля двойного слоя на плоскости контакта противоположно заряженных образцов по сравнению со случаем, когда гель контактирует с водой или слабым раствором соли. На рисунке 32 схематически изображены два двойных слоя, образующиеся при погружении положительно (а) и отрицательно заряженной сетки (б) в воду или слабый раствор низкомолекулярной соли.

Рисунок подчеркивает, что двойной слой, образующийся на правой границе положительно заряженной сетки, имеет ту же полярность, что и слой, формирующийся на левой границе

отрицательно заряженного геля. Поэтому, когда гели вступают в контакт, то указанные слои усиливают друг друга, вследствие чего амплитуда поля двойного слоя в зоне контакта противоположно заряженных гидрогелей превышает указанную величину на границе геля и раствора (при одних и тех же значениях управляющих параметров).

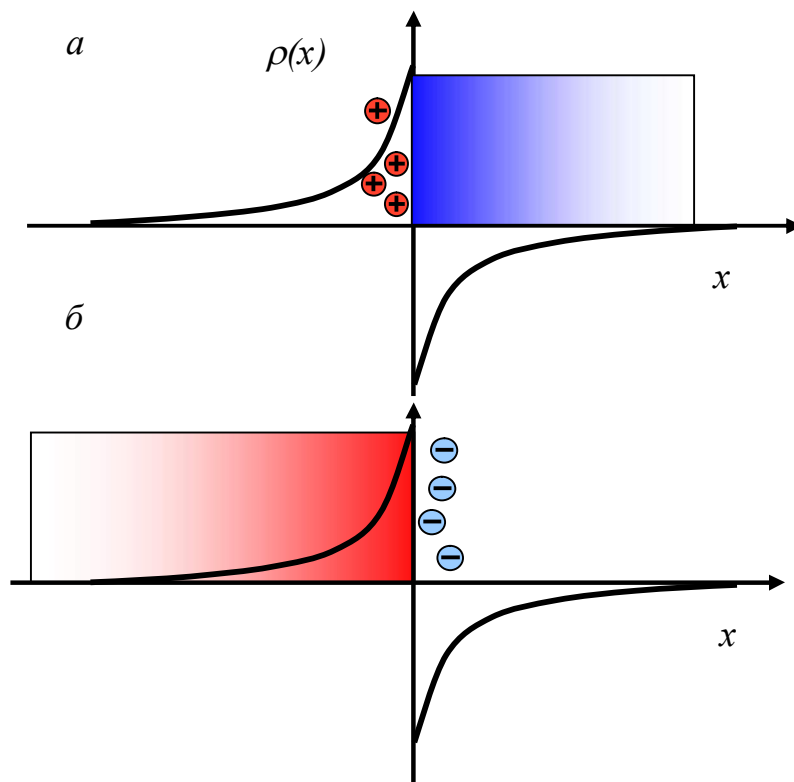


Рисунок 32 — Увеличение амплитуды двойного электрического слоя при контакте двух противоположно заряженных гидрогелей

Упрощенно говоря, для случая положительно заряженного геля, находящегося в растворе, отрицательная часть слоя образуется только за счет ионов, покидающих объем геля под воздействием теплового движения, а в области контакта она образуется как за счет низкомолекулярных ионов, так и за счет некомпенсированного заряда сетки. Т.е. в самом грубом приближении амплитуда поля двойного слоя на границе контактирующих гелей удваивается по сравнению с гелем, контактирующим с раствором (точное вычисление амплитуды поля дается расчетами, приведенными в разделе 6.5).

Таким образом, взаимодействие между противоположно заряженными полиэлектролитами далеко не обязательно связано с образованием солевых связей между функциональными группами

противоположной полярности. Указанные выше механизмы не исчерпывают возможных взаимодействий, приводящих к образованию комплексов между полиэлектролитными системами различной топологии.

Например, реакции, связанные с переносом заряда от одного полимера к другому (частный случай показан на рисунке 5), приводят к появлению макроскопического заряда образцов в целом. При непосредственном контакте образцов притяжение между сетками, приобретшими некомпенсированные противоположные заряды, приводит к уменьшению степени набухания каждого их гидрогелей, так как возникающие при этом силы имеют тот же характер, что показан на рисунке 32.

Таким образом, могут существовать как минимум три механизма взаимодействия противоположно заряженных сеток. Один из них определяется образованием солевых связей между противоположно заряженными группами; второй определяется химической реакцией между молекулой полимера и низкомолекулярным ионом. Третий же механизм, существование которого установлено в данном разделе, **вовсе** не требует формирования каких-либо химических связей. Именно поэтому обоснована постановка вопроса о формировании диодных структур на основе полимерных гидрогелей, которая лежит в основе систем, описанных в разделах 6.2 и 6.3.

Отметим, что существование описанного выше механизма, при котором *не образуются* солевые связи между противоположно заряженными группами, снимает ряд противоречий, наблюдающихся при экспериментальном исследовании систем с участием низкомолекулярных аналогов взаимодействующих полиэлектролитов. Как известно, образование интерполимерных комплексов возможно даже тогда, когда реакция между полиэлектролитом и низкомолекулярным аналогом его пары не приводит к образованию соединения, не растворимого в воде. Сделанный вывод позволяет высказать также некоторые соображения, связанные с выявленными противоречиями, возникающими между «осмотической» и диффузионной теориями набухания гидрогелей.

Когда рассматривается набухание полиэлектролитного геля, помещенного в солевой раствор, различие между формулами, вытекающими из «осмотической» точки зрения и из диффузионной теории набухания гидрогелей [51;77], является только

количественным. А именно, из диффузионной теории (раздел 6.5) вытекает следующее выражение для давления набухания, полученного с использованием метода прямого исследования дифференциальных уравнений движения низкомолекулярных ионов, ранее использованного при построении диффузионной теории набухания гидрогелей [51;77].

$$P(L_1) = kT \{n^+(L_1) + n^-(L_1) - n_A^+ - n_A^-\}, \quad (5)$$

где $n^+(L_1)$ и $n^-(L_1)$ - значения концентраций положительных и отрицательных ионов на поверхности контакта (геля с раствором или геля с противоположно заряженным гелем), n_A^+ и n_A^- - концентрации тех же ионов в толще образца одного из гелей, k - константа Больцмана, T - абсолютная температура, P - давление набухания,

а из представлений об осмотическом давлении соотношение

$$P(L_1) = kT \{n_B^+ + n_B^- - n_A^+ - n_A^-\}, \quad (6)$$

где n_B^+ и n_B^- - концентрации ионов в толще геля «В», имеющего противоположных по отношению к гелю «А» знак (или в толще раствора если гель «А» контактирует с раствором).

Формулы (5) и (6) имеют сходный вид, но различный смысл. А именно по диффузионной теории [51;77] (а равно по ее обобщению, рассматриваемому в разделе 6.5) давление набухания определяется разностью между суммарными концентрациями ионов на поверхности геля и в объеме раствора. В соответствии же с осмотическими представлениями – разностью между суммарными концентрациями ионов в объеме геля и объеме раствора.

Как показано в [51;77], различие между формулами (5) и (6) фактически сводится к появлению численного множителя порядка основания натуральных логарифмов e , т.е. не является столь существенным при проведении численных расчетов, до тех пор, пока рассматривается гидрогель, находящийся в свободном растворе. Именно этим обстоятельством объясняется удовлетворительное соответствие между результатами экспериментальных измерений и расчетов, выполненных по формуле, аналогичной (6) во многих работах.

Ситуация резко изменится при переходе от рассмотрения геля, контактирующего с раствором, к рассмотрению поверхности контакта двух противоположно заряженных образцов. Диффузионная теория набухания гелей в этом случае приводит к увеличению численного значения давления набухания вследствие усиления поля двойного слоя на поверхности контакта.

Напротив, применение выражения, аналогичного (6) для осмотического давления, реализующегося при контакте двух противоположно заряженных образцов, приводит к уменьшению давления набухания по сравнению со случаем геля, находящегося в растворе. Наиболее наглядно это проявляется при рассмотрении случая сеток с одинаковой плотностью функциональных групп $N_1 = N_2$. В этом случае суммарные концентрации подвижных ионов в объеме каждого из образцов равны, и соответствующая компонента давления набухания обращается в ноль:

$$P = kT \{n_B^+ + n_B^- - n_A^+ - n_A^-\} = 0. \quad (7)$$

Учитывая, что на ту часть поверхности геля, которая контактирует с раствором, продолжает действовать ненулевое давление набухания, вывод (7) означает, что образцы будут отталкиваться.

Таким образом, различие между «осмотической» и диффузионной теориями при рассмотрении контакта противоположно заряженных образцов *становится принципиальным*. В одном случае образцы, не проявляющие химических взаимодействий, должны отталкиваться, в другом – притягиваться. Наблюдаемые явления, выражающиеся в уменьшении суммарной степени набухания гелей даже тогда, когда между функциональными группами сеток не происходит химического связывания, свидетельствует в пользу справедливости диффузионной теории [51].

Таким образом, сопоставление «диффузионная теория – осмотическая теория» при рассмотрении контактных взаимодействий превращается в альтернативу. Ее решение, как показывают материалы разделов 6.2 и 6.3 является далеко не праздным вопросом, так как вывод об адекватности именно диффузионной теории положен в основу принципа работы информационных систем следующего поколения.

6.5 Теория контактных явлений на границе противоположно заряженных сеток

В данном подразделе дается последовательное доказательство выводов, качественно обоснованных в разделе 6.4 и использованных в 6.2 и 6.3 для обоснования возможности создания диодных структур и химических преобразователей на основе противоположно заряженных сеток.

Рассмотрим два противоположно заряженных образца гидрогеля, находящихся в непосредственном контакте. Будем считать, что каждый из рассматриваемых образцов представляет собой неограниченную плоскую пластину. При такой геометрии все параметры системы зависят только от одной пространственной координаты, что позволяет говорить о так называемой «одномерной» модели. Профили основных физических величин, характеризующих область контакта, схематически показаны на рисунке 33.

Будем считать, что рассматриваемая пара образцов находится в растворе 1:1 соли, причем ионы, на которые она диссоциирует, совпадают по типу с противоионами, образующимися при диссоциации функциональных групп гидрогелей соответствующего знака заряда. Например, если сетка, приобретающая отрицательный заряд, содержит функциональные группы $RCOO - Na$, то и катионом для 1:1 соли является ион Na^+ .

Будем также считать, что обе сетки однородны. При этом, для определенности, примем, что образец (I) заряжен положительно, а (II) – отрицательно. Тогда в области контакта гелей плотность сеточного заряда меняется скачком от положительного значения до отрицательного (рисунок 33а). Скачки плотности имеются также на обеих границах гидрогеля и раствора.

В области контакта противоположно заряженных образцов, а также в плоскости их соприкосновения с раствором образуются двойные электрические слои (контакты областей I и III, а также II и IV на рисунок 33). Механизм формирования двойного электрического слоя, возникающего на поверхности геля, помещенного в раствор низкомолекулярной соли, проанализирован в [51;77].

Рассмотрим для примера формирование двойного слоя на границе областей I и III в соответствии с теорией [51], а затем проанализируем характер возникновения двойного электрического слоя на границе двух гидрогелей на основании аналогии с [51].

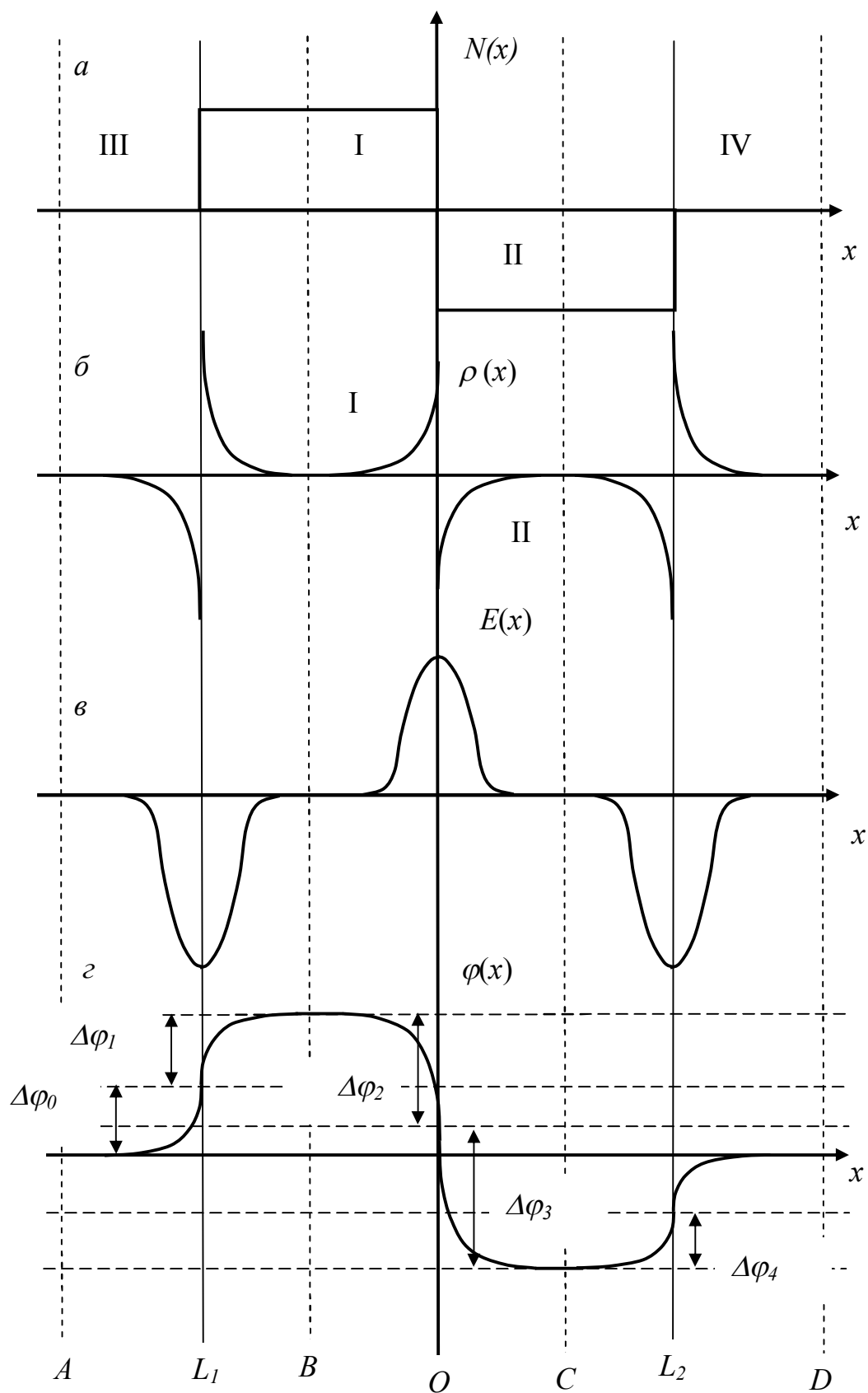


Рисунок 33 – Профили электрических величин в системе из двух противоположно заряженных гелей

Отрицательно заряженные низкомолекулярные ионы покидают область, занятую положительно заряженной сеткой под воздействием теплового движения. В результате вблизи границы геля и раствора образуются области некомпенсированного положительного (внутри сетки) и отрицательного заряда (в растворе).

Между указанными областями некомпенсированного заряда развивается электрическое поле, которое проявляет себя двояким образом. С одной стороны, оно препятствует низкомолекулярным ионам покидать области, занятые гелем соответствующего знака заряда (т.е. отрицательно заряженные ионы притягиваются некомпенсированным зарядом, сосредоточенным в области I и наоборот). С другой стороны, поле двойного электрического слоя действует на сам некомпенсированный заряд полимерной сетки, вследствие чего она растягивается.

Подчеркнем еще раз, что в соответствии с теорией [51], именно этот фактор, приводящий к растяжению сетки, определяет набухание гидрогелей. Следует подчеркнуть, что точка зрения [51] не является общепринятой. В частности, до сих пор широко распространены осмотические представления о набухании гидрогелей.

В соответствии с ними, давление набухания определяется разностью осмотических давлений, развивающихся по различные стороны границы геля и раствора. Ниже будет показано, что при рассмотрении взаимодействия противоположно заряженных образцов «осмотическая» точка зрения не выдерживает критики, что и делает указанный пример весьма показательным.

Аналогичным образом ведут себя и заряженные ионы, находящиеся вблизи плоскости контакта противоположно заряженных гидрогелей. А именно, положительно заряженные ионы, образованные при диссоциации геля I, под воздействием теплового движения частично проникают в область II, занятую положительно заряженной сеткой. Сходным образом, отрицательно заряженные ионы, образующиеся при диссоциации геля II, частично проникают в область I. В результате вблизи плоскости контакта гелей образуются области некомпенсированного положительного (на рисунке 33б слева) и отрицательного (справа) заряда, т.е. двойной электрический слой. Поле указанного слоя также проявляет себя двояко. С одной стороны, оно не позволяет ионам уходить далеко вглубь сетки, которая имеет ту же полярность, что эти ионы. С другой стороны, данное поле действует на некомпенсированный заряд вблизи

поверхности каждой из сеток, т.е. оно приводит к их взаимному притяжению.

Следовательно, поведение каждой из контактирующих пластин в целом определяется балансом между силами, приложенными к противоположным плоским границам. Поэтому для целей данной работы наибольший интерес представляет сопоставление величины давления набухания для случая геля, находящегося в воде, и для случая геля, контактирующего с противоположно заряженным образцом.

Будем, следуя [51], отталкиваться от уравнения Пуассона – Больцмана, которое можно записать в виде:

$$-\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 \left(n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right) - n_A^- \exp\left(\frac{q_0\varphi}{kT}\right) + N(x) \right), \quad (8)$$

где q_0 – элементарный заряд, φ – потенциал электрического поля, n_A^+ и n_A^- – концентрации положительных и отрицательных низкомолекулярных ионов в некоторой точке A , расположенной в глубине раствора (в качестве A можно выбрать любую точку, отстоящую от поверхности геля на величину, много большую дебаевской длины). Функция $N(x)$ в формуле (8) описывает полный профиль плотности сеточного заряда, т.е. она, в частности, содержит скачок на границе областей I и II.

Умножим уравнение (8) на E и проинтегрируем по координате x . Принимая во внимание, что

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (9)$$

имеем:

$$\begin{aligned} E^2(x) - E^2(A) = 8\pi kT \left\{ n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right) + n_A^- \exp\left(+\frac{q_0\varphi}{kT}\right) \right\} + \\ + 8\pi \int_A^x q_0 E(x) N(x) dx + C_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Константу интегрирования C_1 можно определить из условия:

$$E(A) = 0. \quad (11)$$

Поле в точке A обращается в ноль, так как на расстояниях, много превышающих длину Дебая, в растворе электролита выполняется условие нейтральности. Подставляя в (10) $x = A$, получаем:

$$C_1 = -8\pi kT(n_A^+ + n_A^-). \quad (12)$$

Подставляя значение константы интегрирования (12) в формулу (10), имеем окончательное выражение для первого интеграла уравнения Пуассона – Больцмана для рассматриваемого случая

$$E^2(x) - E^2(A) = 8\pi kT \left\{ n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right) + n_A^- \exp\left(+\frac{q_0\varphi}{kT}\right) - n_A^+ - n_A^- \right\} + 8\pi \int_A^x q_0 E(x) N(x) dx. \quad (13)$$

В соответствии с теорией [51], давление набухания геля определяется силами, действующими на некомпенсированный заряд сетки. Кроме того, в соответствии с третьим законом Ньютона, сила, действующая на сетку со стороны некомпенсированного заряда раствора, равна силе, действующей на некомпенсированный заряд раствора. Следовательно, выражение для давления набухания можно записать как:

$$P = \int_A^{L_1} E(x) \rho(x) dx = \frac{(E^2(L_1) - E^2(A))}{8\pi}, \quad (14)$$

где ρ - удельное число связанных протонов.

Принимая во внимание (11), можно видеть, что давление набухания полностью определяется квадратом напряженности электрического поля на границе раствора и геля. Как следует из формулы (13), эта величина дается выражением:

$$E^2(L_1) = 8\pi kT \left\{ n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\varphi(L_1)}{kT}\right) + n_A^- \exp\left(+\frac{q_0\varphi(L_1)}{kT}\right) - n_A^+ - n_A^- \right\}, \quad (15)$$

так как функция $N(x)$, описывающая распределение плотности сеточного заряда в области, занятой раствором, обращается в ноль. Выражение (15) можно также переписать в виде

$$E^2(L_1) = 8\pi kT \{n^+(L_1) + n^-(L_1) - n_A^+ - n_A^-\}, \quad (16)$$

явно показывающем, что давление набухания геля полностью определяется разностью между суммарными концентрациями подвижных ионов на границе геля и в толще раствора, о чем и говорилось в разделе 6.4 при сопоставлении диффузионной и осмотической теорий.

Далее, электрическое поле в толще геля (область I) также обращается в нуль

$$E(B) = 0, \quad (17)$$

так как рассматривается макроскопический образец, размеры которого намного превосходят длину Дебая. В то же время из (13) следует выражение для квадрата амплитуды поля в некоторой точке B , произвольно выбираемой в толще области I.

$$E^2(B) = 8\pi kT \left\{ n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0 \varphi(B)}{kT}\right) + n_A^- \exp\left(+\frac{q_0 \varphi(B)}{kT}\right) - n_A^+ - n_A^- \right\} + \\ + 8\pi q_0 N_1 \int_{L_1}^B E(x) dx. \quad (18)$$

В выражении (18) учтено, что плотность сеточного заряда в пределах области I остается постоянной. При этом последнее слагаемое в формуле (18) вычисляется непосредственно так как:

$$\varphi(B) - \varphi(L_1) = - \int_{L_1}^B E(x) dx. \quad (19)$$

Из выражения (18) вытекает связь между скачком потенциала $\Delta\varphi_1 = \varphi(B) - \varphi(L_1)$ и значениями концентраций подвижных ионов обоих знаков в растворе и геле

$$kT(n_B^+ + n_B^- - n_A^+ - n_A^-) - q_0 N_1 \Delta\varphi_1 = 0. \quad (20)$$

Разность потенциалов между раствором и границей гидрогеля $\Delta\varphi_0 = \varphi(L_1) - \varphi(A)$ можно отыскать, принимая во внимание, что разность потенциалов $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_0$ в сумме составляют потенциал Доннана Φ_1 , развивающийся между объемом геля и раствора:

$$\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_0 = \Phi_1. \quad (21)$$

Потенциал Доннана, в свою очередь, можно определить, непосредственно через концентрации в растворе и геле. Действительно, если выбрать нулевое значение потенциала в растворе (точка A), то тогда значение функции $\varphi(B) = \Phi_1$ в точке B в точности равно потенциалу Доннана. Следовательно, справедливы выражения:

$$n_B^+ = n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\Phi_1}{kT}\right); \quad n_B^- = n_A^- \exp\left(+\frac{q_0\Phi_1}{kT}\right). \quad (22)$$

Откуда

$$q_0\Phi_1 = kT \ln \frac{n_A^+}{n_B^+}. \quad (23)$$

Отыщем выражение для потенциала Доннана. Для этого умножим выражения (22) друг на друга почленно

$$n_B^+ n_B^- = n_A^+ n_A^- \quad (24)$$

и воспользуемся условиями нейтральности раствора и геля:

$$n_A^+ = n_A^- = n_S; \quad (25)$$

$$n_B^+ + N_1 = n_B^- = n_{G1} + N_1. \quad (26)$$

Записи (25) и (26) также подчеркивают, что концентрация подвижных ионов вне геля в точности равна концентрации соли, а концентрация соли внутри положительно заряженного геля совпадает с концентрацией ионов, также несущих положительный заряд. Следовательно,

$$q_0\Phi_1 = kT \ln \frac{n_S}{n_{G1}}. \quad (27)$$

Поведение рассматриваемой системы определяется тремя параметрами, которые могут изменяться независимо друг от друга в условиях эксперимента. Это концентрация соли в системе, а также плотности заряда сетки положительно и отрицательно заряженного гидрогеля. Для дальнейших расчетов в качестве первого управляющего параметра удобнее принять концентрацию соли над гидрогелем. Эта величина отличается от среднего значения концентрации соли в системе в целом (имеет место эффект перераспределения концентраций [116;117]). Если рассматривать случай, когда суммарный объем геля намного меньше объема раствора, указанные выше величины можно считать совпадающими. Таким образом, для решения поставленной задачи требуется выразить давление набухания, развивающееся на границе геля и раствора, а также давление набухания, развивающееся на плоскости контакта противоположно заряженных образцов, через три величины n_s , N_1 и N_2 .

Используя выражение (24), легко получить уравнение на значение концентрации соли внутри положительно заряженного геля n_{G1} , которое требуется для расчета потенциала Доннана:

$$n_{G1}(n_{G1} + N_1) = n_s^2. \quad (28)$$

Решение данного уравнения имеет вид:

$$n_{G1} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{N_1^2 + 4n_s^2} - N_1 \right), \quad (29)$$

где знак при корне выбран из условия положительности решения. Подставляя решение (29) в формулу (27), получаем выражение для приведенного потенциала Доннана

$$\frac{q_0 \Phi_1}{kT} = -\ln \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{N_1^2}{n_s^2} + 4} - \frac{N_1}{n_s} \right). \quad (30)$$

(Использовать приведенные значения потенциалов удобно, так как во все расчетные формулы, главным образом в выражения для давления набухания гидрогеля потенциал φ входит только в комбинации вида $q_0 \varphi / kT$.) На основании соотношений (30) и (21) можно записать выражение для приведенной разности потенциалов между раствором и границей гидрогеля

$$\Delta\psi_0 = \frac{q_0\Delta\varphi_0}{kT} = \frac{q_0\Phi_1}{kT} - \frac{N_1 + 2n_{G1} - 2n_S}{N_1}. \quad (31)$$

В свою очередь, давление набухания гидрогеля, развивающееся на границе областей I и III непосредственно выражается через данный приведенный потенциал как:

$$\frac{P(L_1)}{kT} = n_S(e^{-\Delta\psi_0} + e^{-\Delta\psi_0} - 2), \quad (32)$$

что вытекает из формул (14) и (15).

Формула (32) решает поставленную задачу: на ее основе можно отыскать давление набухания геля, развивающееся на его границе с раствором. Перейдем к отысканию давления набухания, развивающегося на плоскости контакта противоположно заряженных образцов.

На основании аналогии с формулой (14) выражение для указанного давления набухания можно записать в виде

$$P = \int_B^0 E(x)\rho(x)dx = \frac{(E^2(0) - E^2(B))}{8\pi}. \quad (33)$$

Запись (33) означает, что рассматриваемое давление определяется силами, действующими на некомпенсированный заряд, сосредоточенный между параллельными плоскостями, проходящими через точки B и 0 . Учитывая условие нейтральности среды внутри геля (17), можно видеть, что рассматриваемая составляющая давления набухания полностью определяется квадратом напряженности электрического поля на границе противоположно заряженных образцов

$$E^2(0) = 8\pi kT \left\{ n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\varphi(0)}{kT}\right) + n_A^- \exp\left(+\frac{q_0\varphi(0)}{kT}\right) - n_A^+ - n_A^- \right\} + 8\pi q_0 N_1 \int_{L_1}^0 E(x) dx. \quad (34)$$

Проводя интегрирование в последнем слагаемом (34), получаем

$$E^2(0) = 8\pi kT \{n_0^+ + n_0^- - n_A^+ - n_A^-\} - 8\pi q_0 N_1 (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2), \quad (35)$$

где через $\Delta\varphi_2 = \varphi(B) - \varphi(0)$ обозначена разность потенциалов между объемом положительно заряженного гидрогеля и плоскостью контакта образцов. Комбинируя формулы (35) и (20), получаем:

$$E^2(0) = 8\pi kT \{n_0^+ + n_0^- - n_B^+ - n_B^-\} + 8\pi q_0 N_1 \Delta\varphi_2 . \quad (36)$$

Т.е. для вычисления рассматриваемой составляющей давления набухания требуется отыскать разность потенциалов $\Delta\varphi_2$. Для этого воспользуемся условием нейтральности среды внутри второго геля, т.е. в области II.

$$E(C) = 0 . \quad (37)$$

Подставляя $x = C$ в первый интеграл уравнения Пуассона – Больцмана (10), имеем

$$E^2(C) = 8\pi kT \left\{ n_A^+ \exp\left(-\frac{q_0\varphi(C)}{kT}\right) + n_A^- \exp\left(+\frac{q_0\varphi(C)}{kT}\right) - n_A^+ - n_A^- \right\} + \\ + 8\pi q_0 N_1 \int_{L_1}^0 E(x) dx - 8\pi q_0 N_2 \int_0^C E(x) dx , \quad (38)$$

где учтено, что при переходе через плоскость контакта гидрогелей функция $N(x)$ меняет знак. Вычисляя интегралы в правой части (38) в явном виде, имеем

$$E^2(C) = 8\pi kT \{n_C^+ + n_C^- - n_A^+ - n_A^-\} - 8\pi q_0 N_1 (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2) - 8\pi q_0 N_2 \Delta\varphi_3 = 0 , \quad (39)$$

где через $\Delta\varphi_3 = \varphi(0) - \varphi(C)$ обозначена разность потенциалов между плоскостью контакта гелей и объемом отрицательно заряженного образца. Комбинируя (39) и (20), получаем:

$$8\pi kT \{n_C^+ + n_C^- - n_B^+ - n_B^-\} + 8\pi q_0 N_1 \Delta\varphi_2 - 8\pi q_0 N_2 \Delta\varphi_3 = 0 . \quad (40)$$

Величины $\Delta\varphi_2$ и $\Delta\varphi_3$ можно отыскать в явном виде, если принять во внимание, что их сумма в точности равна потенциалу Доннана, развивающемуся между объемом положительно и отрицательно заряженного гидрогеля

$$\Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_3 = \Phi . \quad (41)$$

Комбинируя формулы (37) и (38), имеем:

$$8\pi kT \{n_C^+ + n_C^- - n_B^+ - n_B^-\} + 8\pi q_0(N_1 + N_2)\Delta\varphi_2 - 8\pi q_0 N_2 \Phi = 0. \quad (42)$$

В свою очередь, потенциал Доннана Φ определяется исходя из баланса концентраций подвижных ионов в рассматриваемой системе. Его можно отыскать по схеме, примененной выше к потенциалу Доннана для случая перехода от раствора к положительно заряженному гелю. А именно, для концентраций положительно и отрицательно заряженных ионов в объемах противоположно заряженных образцов справедливы соотношения:

$$n_B^+ = n_C^+ \exp\left(-\frac{q_0\Phi}{kT}\right); \quad n_B^- = n_C^- \exp\left(+\frac{q_0\Phi}{kT}\right). \quad (43)$$

Откуда

$$q_0\Phi = kT \ln \frac{n_C^+}{n_B^+}. \quad (44)$$

Концентрации подвижных ионов в области I можно считать известными, так как они непосредственно вычисляются на основании формул (26) и (29). Поэтому остается установить связь между концентрациями подвижных ионов в областях I и II.

Умножая соотношения (43) друг на друга почленно, получаем:

$$n_B^+ n_B^- = n_C^+ n_C^-, \quad (45)$$

что можно было записать и сразу на основании представлений о равновесии Доннана. Обозначим через n_{G2} концентрацию низкомолекулярной соли в области II (т.е. в объеме отрицательно заряженного геля). Тогда концентрации подвижных ионов внутри этой области в силу условия ее нейтральности можно записать как:

$$n_C^+ = n_{G2} + N_2; \quad n_C^- = n_{G2}. \quad (46)$$

Подставляя (46) и (26) в (45), получаем уравнение на концентрацию низкомолекулярной соли в объеме отрицательно заряженного геля:

$$(n_{G1} + N_1)n_{G1} = n_{G2}(n_{G2} + N_2). \quad (47)$$

Удобнее еще раз воспользоваться соотношением (24) и записать уравнение, полностью аналогичное (28)

$$n_{G2}(n_{G2} + N_2) = n_S^2. \quad (48)$$

Решение данного уравнения, очевидно, имеет тот же вид, что и формула (29):

$$n_{G2} = \frac{1}{2}(\sqrt{N_2^2 + 4n_S^2} - N_2). \quad (49)$$

Комбинируя соотношения (26), (43) и (46), получаем выражение для потенциала Доннана, развивающегося между объемами противоположно заряженных гидрогелей, находящимися в контакте

$$q_0\Phi = kT \ln \frac{\sqrt{N_2^2 + 4n_S^2} + N_2}{\sqrt{N_1^2 + 4n_S^2} - N_1}. \quad (50)$$

Используя формулу (42), отыщем приведенную разность потенциалов $\Delta\psi_2$ между объемом положительно заряженного гидрогеля и плоскостью контакта образцов:

$$\Delta\psi_2 = \frac{q_0\Delta\varphi_2}{kT} = \frac{q_0\Phi}{kT} \frac{N_2}{N_1 + N_2} - \frac{2n_{G2} + N_2 - 2n_{G1} - N_1}{N_1 + N_2}. \quad (51)$$

Данная величина позволяет отыскать значение приведенного давления набухания, развивающегося на плоскости контакта положительно и отрицательно заряженного гидрогеля

$$\frac{P(0)}{kT} = \{n_{G1}e^{\Delta\psi_2} + (n_{G1} + N_1)e^{-\Delta\psi_2} - 2n_{G1} - N_1\} + N_1\Delta\psi_2. \quad (52)$$

Выражения (32) и (52) решают поставленную задачу: с их помощью можно отыскать значения приведенного давления набухания, действующего на противоположных границах плоского образца положительно заряженного геля.

Для численного сопоставления данных величин удобнее пользоваться приведенными значениями концентраций, приведенными разностями потенциалов и приведенными давлениями.

Благодаря этому число управляющих параметров в рассматриваемой системе сокращается до двух. Выберем в качестве таких параметров отношение концентрации соли к концентрации заряженных функциональных групп в объеме положительно заряженного гидрогеля и отношения плотности сеточного заряда отрицательно и положительно заряженного геля:

$$y = \frac{n_s}{N_1}, \quad v = \frac{N_2}{N_1}. \quad (53)$$

Наряду с этими величинами будем рассматривать также приведенные концентрации соли в объеме положительно и отрицательно заряженного гидрогеля

$$y_1 = \frac{n_{G1}}{N_1} = \frac{1}{2}(\sqrt{1 + 4y^2} - 1); \quad (54)$$

$$y_2 = \frac{n_{G2}}{N_1} = \frac{1}{2}(\sqrt{v^2 + 4y^2} - v). \quad (55)$$

Формулы (54) и (55) вытекают непосредственно из соотношений (29) и (49).

Выражения для приведенных потенциалов Доннана вытекают из формул (28) и (50)

$$\Psi_1 = \frac{q_0 \Phi_1}{kT} = \ln \frac{y}{y_1}; \quad (56)$$

$$\Psi = \frac{q_0 \Phi}{kT} = \ln \frac{\sqrt{v^2 + 4y^2} + v}{\sqrt{1 + 4y^2} - 1}. \quad (57)$$

Приведенные разности потенциалов между объемом положительно заряженного геля и раствором, а также между объемом положительно заряженного геля и объемом отрицательно заряженного геля также выражаются только через управляющие параметры (53)

$$\Delta\psi_0 = \Psi_1 - (1 + 2y_1 - 2y); \quad (58)$$

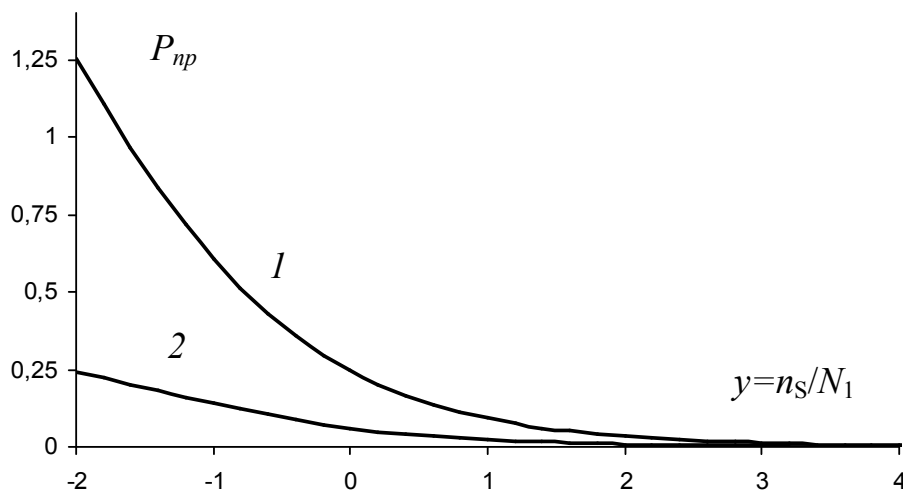
$$\Delta\psi_2 = \Psi \frac{v}{1 + v} - \frac{2y_2 + v - 2y_1 - 1}{1 + v}. \quad (59)$$

И, наконец, запишем основные формулы для приведенных давлений набуханий, развивающихся на противоположных границах положительно заряженного гидрогеля:

$$\frac{P(L_1)}{kTN_1} = y(e^{+\Delta\psi_0} + e^{-\Delta\psi_0} - 2); \quad (60)$$

$$\frac{P(0)}{kTN_1} = \{y_1 e^{\Delta\psi_2} + (y_1 + 1)e^{-\Delta\psi_2} - 2y_1 - 1\} + \Delta\psi_2. \quad (61)$$

На рисунке 34 приведены результаты расчетов для давления набухания геля по формулам (60) и (61). Графики на указанных рисунках представляют собой зависимости приведенного давления набухания от приведенной концентрации соли, вычисленные для случая одинаковой плотности сеточного заряда контактирующих гидрогелей.



1 - для противоположно заряженных гидрогелей, 2 - для геля с раствором

Рисунок 34 – Зависимости приведенного давления набухания $P_{np} = \frac{P}{kTN_1}$ для

плоскости контакта противоположно заряженных гидрогелей и плоскости контакта геля с раствором, расчеты относятся к случаю $N_1 = N_2$

Видно, что давление набухания геля, приложенное к плоскости контакта разноименно заряженных образцов, превосходит давление набухания, приложенное к границе геля и раствора, что и явилось основой для выводов, сделанных далее.

Таким образом, характер формирования двойных электрических слоев в области контакта противоположно заряженных сеток действительно позволяет интерпретировать появление интергелевых комплексов, не прибегая к представлениям об образовании «солевых связей». Следовательно, структуры, содержащие гели противоположного знака заряда, действительно могут использоваться в системах, аналогичным полупроводниковым. При этом следует подчеркнуть, что даже структуры простейшего типа – диодные и триодные, рассмотренные в данном разделе, уже обладают значительным потенциалом для практического использования.

7 Теория эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей и некоторые ее практические приложения

Данный раздел в основном посвящен разработке теории формирования монослоев при дистанционном эффекте взаимодействия гидрогелей, так как именно этот вопрос является ключевым для описания влияния геометрических факторов (а также такого параметра как диэлектрическая проницаемость среды) на результат дистанционного взаимодействия сшитых полимерных сеток. В то же время, как это уже неоднократно отмечалось выше, создание аналога человеческого мозга является конечной задачей, осуществление которой может потребовать значительного времени. Тем не менее, даже на самых ранних этапах реализации программы по созданию нейрокомпьютера можно предложить целый ряд новых технических решений, имеющих самостоятельное практическое значение.

В разделе 7.1 рассматриваются возможные конструкции принтеров (печатающих устройств) нового типа, основанных на использовании полиэлектролитов. В этом же разделе показывается, что для адекватного описания работы таких устройств требуется развить обобщение диффузионной теории Сулейменова-Френкеля на случай, когда внутри гидрогеля могут протекать химические реакции. Основной задачей такой теории является описание дистанционного взаимодействия гидрогелей.

В разделе 7.2 дается максимально упрощенная теория дистанционного взаимодействия гидрогелей на небольших расстояниях. Основной результат этой теории состоит в том, что диэлектрическая проницаемость среды между двумя образцами, а равно геометрия опыта должна оказывать существенное воздействие на степень набухания образцов. Другим словами, данная теория строго обосновывает вывод относительно возможности записи информации в нейронную сеть оптическими средствами, о которой шла речь в разделе 5

В свою очередь основой для данной теории, которая основывается на представлениях об электрических монослоях на поверхности удаленных взаимодействующих гидрогелей, является строгая теория их формирования. Данная теория, обобщающая диффузионную теорию набухания гидрогелей Сулейменова-Френкеля, развита в разделе 7.3.

7.1 Принципы действия простейших печатающих устройств на основе полиэлектролитов

Как отмечалось в начале раздела 6, в Казахстане в настоящее время формируется программа создания нейрокомпьютера на основе полимерных гидрогелей (см., также сайт [www.n-computer.murmanhost.ru]). Ее конечной задачей является создание полного аналога человеческого мозга, т.е. структуры, обладающей таким же числом искусственных нейронов, что и в биологическом прототипе.

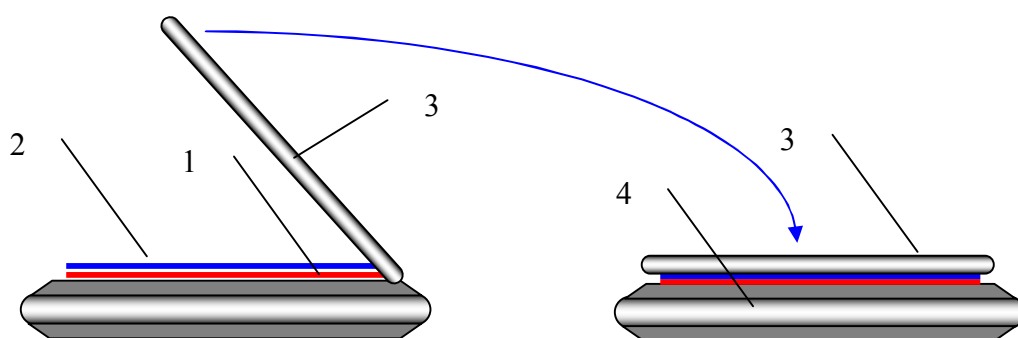
Разработчики данной программы изначально ориентируются на вполне определенный принцип организации работ, когда каждый этап выполнения программы будет сопровождаться созданием нового технического решения, имеющего самостоятельное коммерческое значение. В противном случае не представляется возможным дать наглядное доказательство реалистичности проекта, сулящего, в перспективе, воплощение в жизнь давней мечты человечества о бессмертии отдельной личности [118;119].

Одним из первых шагов на этом пути (помимо датчиков давления и систем охранной сигнализации, рассмотренных в начале раздела 3) является создание принтера на принципах, изначально заложенных в основу работы нейрокомпьютера на основе полимерных гидрогелей. В данном разделе описываются простейшие разновидности систем, осуществляющих печать. Дается доказательство работоспособности новых принципов работы периферии ЭВМ, а, главное анализируются потребности в части развития теоретической базы, возникающие при разработке принтеров предлагаемого типа. Доказывается, что основой для методики инженерного расчета таких принтеров является обобщение теории Сулейменова-Френкеля, также рассматриваемое в данном разделе.

Существующие модификации принтеров, в частности, лазерный принтер обладают рядом недостатков, проанализированных, например, в [30]. Главным из них является использование высоковольтных источников питания, обеспечивающих электризацию селенового барабана под воздействием света, нагревательных узлов, обеспечивающих оплавление тонера в материал бумаги и т.д. (Подробнее недостатки существующих печатающих устройств будут проанализированы ниже, при

сопоставлении предлагаемой модификации с существующими конструкциями.)

Указанные недостатки, в частности, делают невозможным выполнение принтера, непосредственно сопряженного с портативным компьютером (ноутбуком) в едином переносном блоке, рисунок 35, [30]. Наиболее общий принцип работы новой разновидности принтера рассмотрен в [30]. В данной работе излагается его дальнейшая детализация, в частности, применительно к системам на основе термочувствительных гидрогелей «прямого» действия.



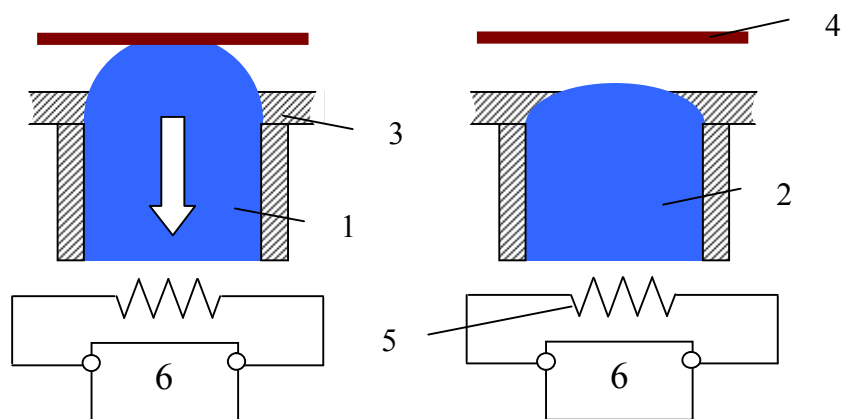
1 – печатающая поверхность, 2 – лист бумаги, 3 – наружная крышка, 4 – корпус ноутбука

Рисунок 35 – К формулировке технической задачи

Техническая задача формулируется следующим образом: разработать печатающее устройство, которое может быть смонтировано непосредственно на крышке портативного компьютера, рисунок 35 [30].

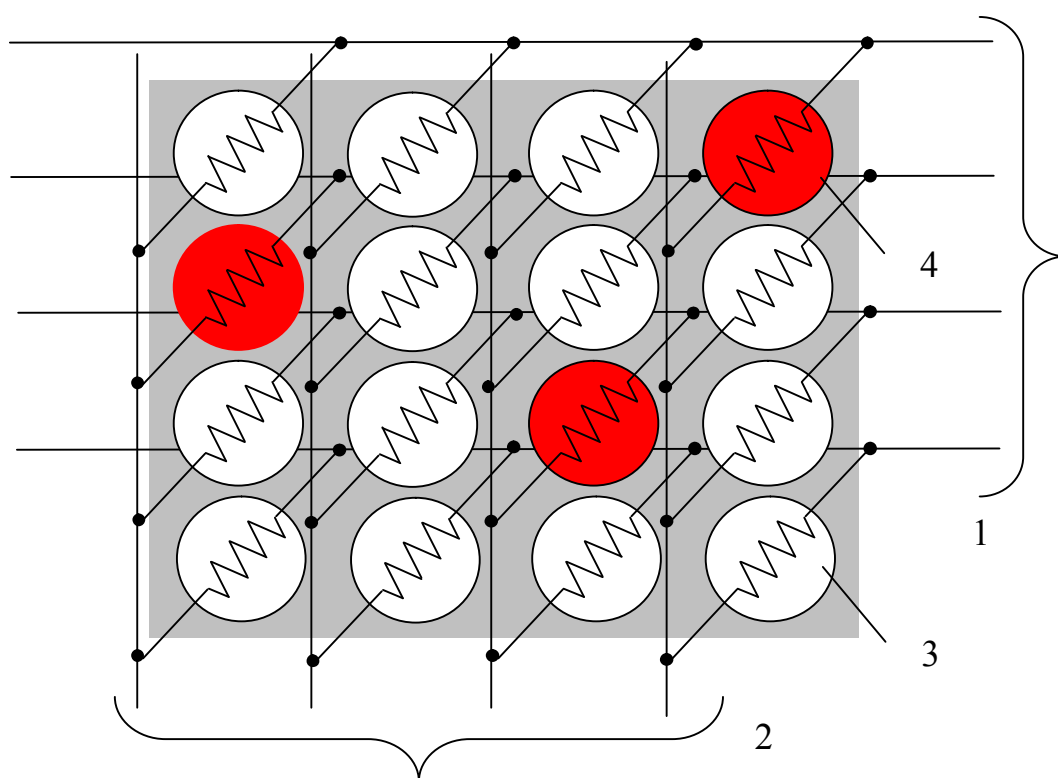
Общий подход к разработке принтеров на основе полимерных ИТ-материалов, в частности, гидрогелей, рассматривается также в [30]. Принцип работы такого принтера основывается на изменении объема геля, набухшего в чернилах. Конкретная схема, иллюстрирующая данный принцип на основе термочувствительных полимерных гидрогелей, показана на рисунок 36.

В соответствии с данной схемой, гель, который при комнатной температуре имеет степень набухания, близкую к равновесной (1), полностью заполняет ячейку и, так как он эластичен и хорошо деформируется, выступает над поверхностью маски (3), содержащей набор отверстий по числу ячеек печати (рисунок 37).



1 – гель в набухшем состоянии, 2 – гель в сжатом состоянии, 3 – наружная сетка (маска), задающая разбиение печатающей поверхности на ячейки, 4 – бумага, 5 – нагревательный элемент, 6 – управляемый источник напряжения, регулирующий нагрев

Рисунок 36 – Схема действия отдельной ячейки печати на основе эффекта коллапса гидрогелей



1 – горизонтальные шины токоподвода, 2 – вертикальные шины токоподвода, 3 – терморегулируемые ячейки, содержащие набухший гель, 3 – ячейки, содержащие гель в сжатом состоянии

Рисунок 37 – Матричная схема управления печатью

На листе бумаги (4), прижимаемом сверху по схеме рисунок 36, в том месте, где находится ячейка, содержащая набухший гель, отпечатывается пятно, совпадающее по форме с конфигурацией ячейки.

При подаче на терморегулируемый элемент (5) тока, задаваемого элементом (6), гель нагревается и коллапсирует, резко уменьшая занимаемый объем. Следует подчеркнуть, что диапазон температур, обеспечивающих коллапс геля, является сравнительно небольшим. При этом амплитуда объемного изменения, также как температурный диапазон фазового перехода таких термочувствительных гелей может задаваться варьированием гидрофильно-гидрофобного баланса макроцепи и плотностью сшивания полимерных сеток [82;120-122]. А именно, образцы геля на основе простых виниловых эфиров, описанные в работах [119;120], в зависимости от плотности сшивания, проявляют способность уменьшать свой объем в 2-6 раз при изменении температур от 25⁰С до 32⁰С.

Таким образом, те ячейки, к которым не поступил сигнал (рисунок 37) создают на листе бумаги отпечаток, а, те, в которых гель сжался под воздействием управляющего сигнала, оставляют соответствующий им участок бумаги чистым. Можно сказать, что указанный принцип аналогичен используемому в струйных принтерах. Основное отличие состоит в том, что предлагаемая конструкция (как и ее модификация, имеющая коммерческое значение) не содержит механических деталей, и ее толщина может быть доведена до толщины отдельной ячейки.

При этом следует подчеркнуть, что использование гидрогелей, набухающих в воде, заметно расширяет ассортимент красителей, которые могут быть использованы в качестве основы для чернил, которыми заправляется принтер рассматриваемого типа. Набухающие в воде гели позволяют использовать любое красящее вещество, растворимое в воде или в смесях воды с органическими растворителями.

Управление ячейками (рисунок 37) может быть организовано по традиционной матричной схеме. В такой схеме осуществляется коммутация шин токоподвода «по горизонтали» и «по вертикали». Ток проходит через отдельную ячейку (i, j) только в том случае, если открыты оба электронных ключа, коммутирующие шину с номером i «по горизонтали» и шину с номером j «по вертикали». Это позволяет свести к минимуму число используемых электронных ключей,

фактически организовав аналог строчной развертки, используемых в телевидении.

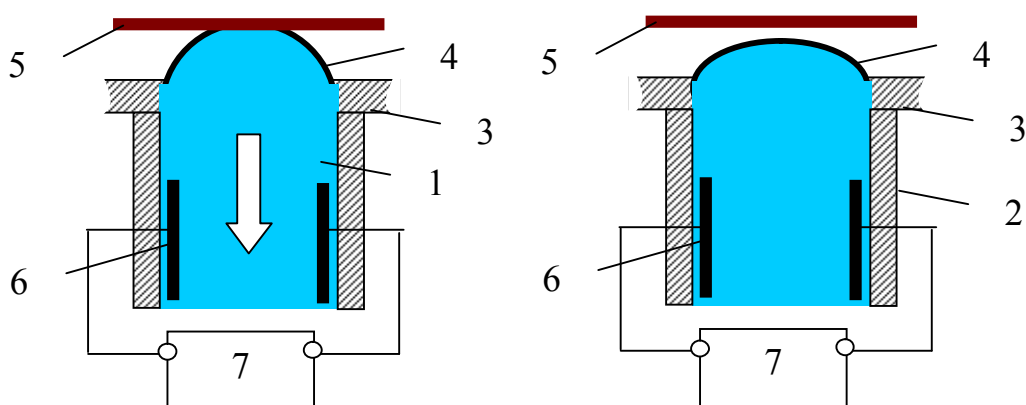
Таким образом, простейший аналог принтера нового типа может быть реализован на основе хорошо изученного свойства полимерных гидрогелей – изменять свой объем под воздействием нагрева.

Принтер рассматриваемой модификации вполне может служить для учебных целей (демонстрация практического использования свойств гидрогелей, выполнение соответствующих лабораторных работ и т.д.). Коммерческое значение может иметь модификация данного устройства, рассмотренная в разделе 6.3 и предназначенная для, например, вывода информации в рекламных устройствах типа «бегущая строка». Для массового использования данная модификация не является оптимальной. Это связано, прежде всего, с тем, что использование температуры в качестве фактора объема требует хорошей термостабилизации всей печатающей поверхности. Эту проблему можно решить за счет использования электронных полупроводниковых холодильников, так как рабочий диапазон изменения температур остается сравнительно малым, такой путь существенно усложнит конструкцию и увеличит вес и стоимость изделия.

Данного недостатка лишена возможная схема на основе эффекта обратимого коллапса гидрогелей, протекающего под воздействием электрического тока. Данное явление также хорошо известно и подробно описано в литературе [93;94;96].

В этой схеме изменение объема геля происходит за счет пропускания через образец электрического тока. При этом геометрия образца, при условии, что он полностью заполняет ячейку, показанную на рисунке 36, не играет существенной роли. В частности, коллапс образца может быть только частичным, что позволяет располагать электроды в нижней части ячейки, как это показано на рисунке 38.

В этом случае происходит сжатие образца, занимающего нижнюю часть объема ячейки, а верхняя часть, которая в набухшем состоянии выступала за поверхность маски, восстанавливает свою форму и возвращается внутрь ячейки.

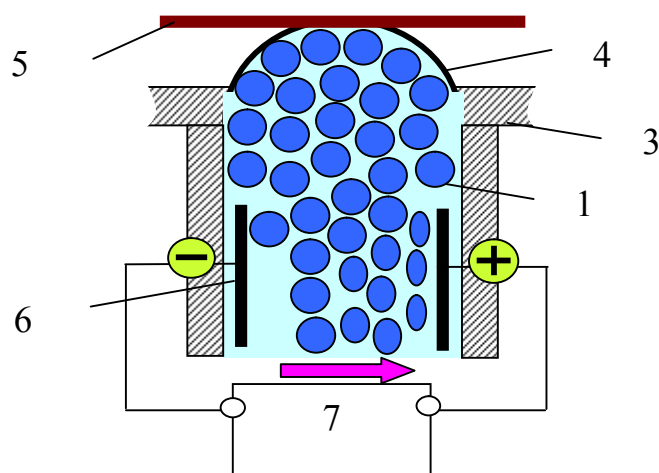


1 – гель в набухшем состоянии, 2 – гель в сжатом состоянии, 3 – наружная защитная пленка, 4 – наружная сетка (маска), задающая разбиение печатающей поверхности на ячейки, 5 – бумага, 6 – управляющие электроды, 7 – управляемый источник напряжения

Рисунок 38 – Схема действия отдельной ячейки печати на основе эффекта коллапса гидрогелей под воздействием электрического тока

Использование схемы, в которой осуществляется управление печатью непосредственно электрическими сигналами, обладает целым рядом преимуществ. Во-первых, здесь существенно упрощается сопряжение собственно системы управления с выходными каскадами ЭВМ, так как нет необходимости использовать дополнительные элементы, преобразующие сигнал (нагреватели). Во-вторых, нет необходимости обеспечивать хорошую термостабилизацию конструкции в целом, а также термоизоляцию ячеек друг от друга. В-третьих, существует возможность для использования гидрогеля в виде дисперсии, так как значение имеет только объем, занимаемый гелем, но не конкретная форма образца. Для обеспечения более надежного перехода геля в сжатое состояние целесообразно использовать растягивающуюся эластичную пленку, закрывающую ячейки сверху; она же играет роль защиты геля от нежелательных внешних воздействий, рисунок 39.

Управление печатью в схеме на основе ячейки рисунка 38 может быть также организовано по матричной схеме, полностью аналогичной представленной на рисунке 36. Использование такой схемы существенно облегчается следующим фактором.



стрелкой показано направление тока, 1 – частицы дисперсии гидрогеля, остальные обозначения те же, что и на рисунке 38

Рисунок 39 – Использование гидрогеля в виде дисперсии для заполнения отдельной ячейки печати

А именно, степень коллапса геля зависит не от силы тока непосредственно, а от количества пропущенного через образец электрического заряда, что прямо вытекает из аналога закона Фарадея, впервые установленного в [94] и теоретически обоснованного в [96;123;124]. Поэтому при организации матричной схемы управления печатью можно использовать импульсный режим подачи управляющих сигналов, вызывающих сжатие гидрогеля. Образцы гидрогеля могут быть расположены непосредственно между токоподводящими шинами, как это показано на рисунке 40.

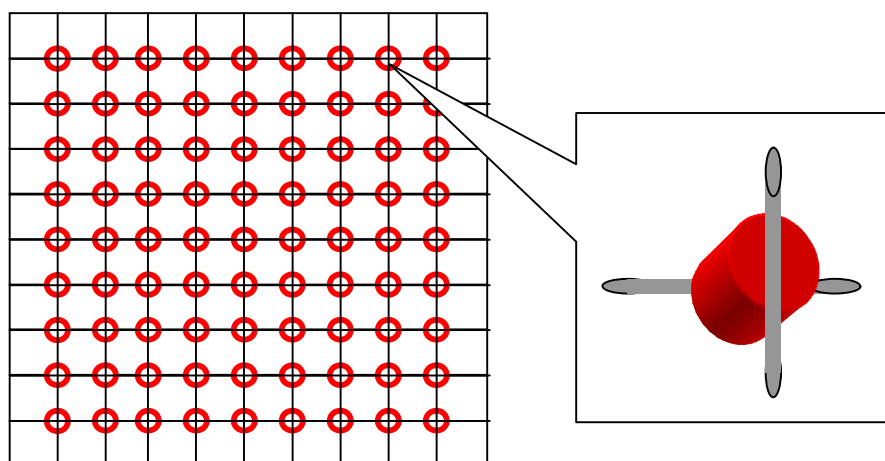
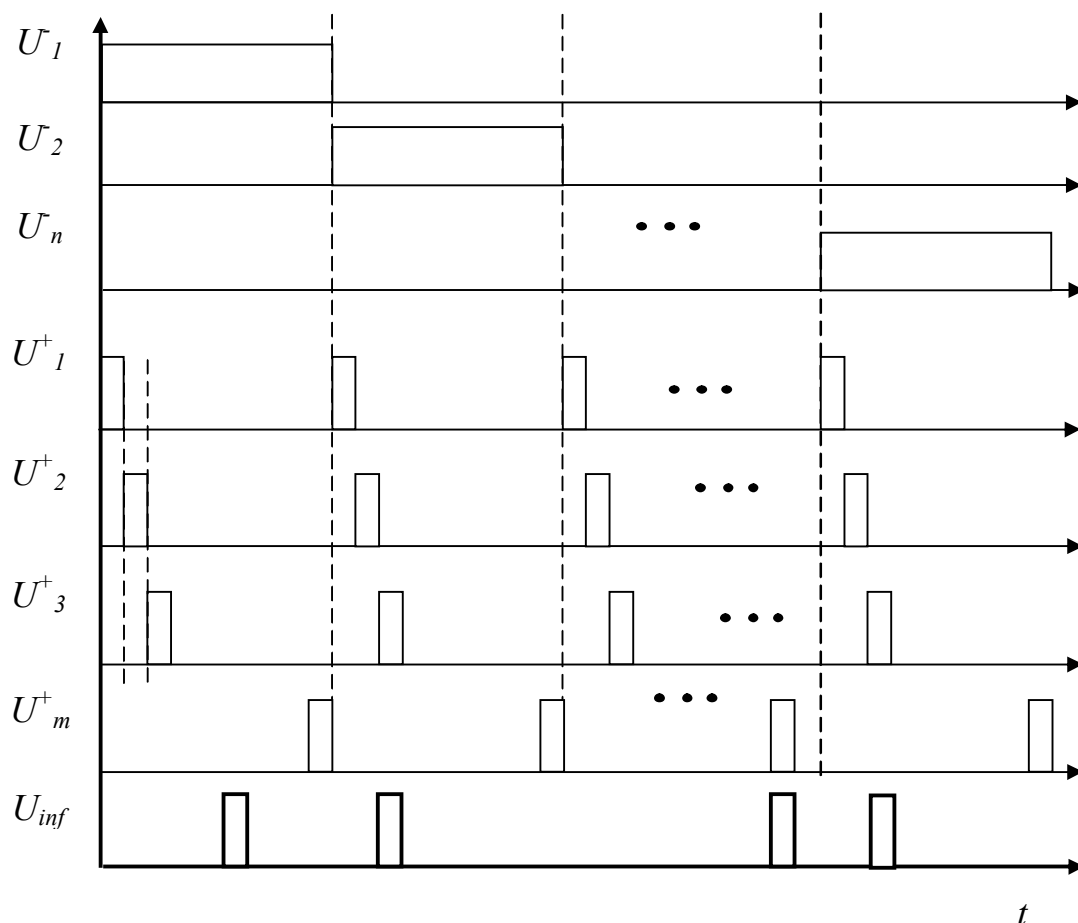


Рисунок 40 – Схема электродной системы, обеспечивающей коллапс геля в отдельных ячейках печатающего устройства

Организация импульсного режима (который, впрочем, может применяться также и для управления печатью при разработке принтеров на основе термочувствительных гидрогелей, так как нагревательные элементы заведомо обладают достаточной инерционностью) может быть осуществлена по следующей схеме. На горизонтальные шины подается последовательность импульсов, сдвинутых друг относительно друга на промежуток времени, равный продолжительности отдельного импульса (рисунок 41). Продолжительность каждого импульса соответствует времени, за которое электронный луч в кинескопе телевизора пробегает отдельную строку, т.е. указанные импульсы формируют аналог строчной развертки.



U_n - импульсы, открывающие горизонтальные шины токоподвода с соответствующим номером, U^+_m - вертикальные, U_{inf} - информационный сигнал

Рисунок 41 – Эпюры напряжений управляющих сигналов.

Генератор, формирующий последовательность импульсов, открывает электронные ключи, управляющие вертикальными шинами. Ток через электроды, управляющие отдельной ячейкой, протекает только тогда, когда открыты электронные ключи, управляющие и горизонтальной и вертикальной шинами, имеющими соответствующие номера.

Соответствующие эпюры напряжений показаны на рисунке 41.

При внешней простоте такой конструкции остается нерешенной проблема материала электродов. А именно, такая система является работоспособной только в том случае, когда электроды не эмитируют ионы, способные вступить в химическую реакцию с веществом геля с образованием соединения, не растворимого в воде. Такому условию отвечают электроды, выполненные из платины, что заведомо неприемлемо при ориентации на выпуск продукции массового спроса. При разработке систем очистки сточных вод [125-127] предлагалось использовать угольные электроды, но их стойкость (особенно при использовании миниатюрных электродов) остается проблематичной.

Поэтому, не отбрасывая окончательно схему прямого управления объемом геля в устройствах печати, представляется целесообразным рассмотреть дополнительные возможности, которые возникают, главным образом, за счет использования эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей, описанного в [30].

7.2 Печатающие устройства на основе эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей

Печатающие устройства на основе дистанционного взаимодействия гидрогелей, принцип действия которых впервые предлагается в данной работе, во многом аналогичны вакуумным электронным лампам, а также полевым транзисторам. Поэтому вначале остановимся на рассмотрении трехэлектродного элемента – аналога вакуумной лампы, осуществляющего управление химическим сигналом. (Стоит отметить, что такая система также во многом может рассматриваться как прообраз одной из модификаций нейрокомпьютера.)

Рассмотрим следующую схему (рисунок 42). На этой схеме показан передатчик химического сигнала (1) и два одинаковых приемника химических сигналов (2). Передатчиком химического

сигнала служит гель на основе полиакриловой (или другой) кислоты, приемником – гель на основе азотистых соединений, связывающих ионы водорода. Поток таких ионов выступает в качестве химического сигнала.

Если на пути ионов от передатчика к приемнику не имеется препятствий, то ионы, образовавшиеся при диссоциации геля (1), окажутся равномерно распределены по обоим частям приемника (2). При этом гель (2) приобретает избыточный положительный заряд, а, следовательно, увеличивает степень набухания [30]. Поэтому указанный эффект можно использовать как основу для систем управления печатью в соответствии с подходами, описанными выше.

Если же на пути ионов к одной из частей приемника (2) возникает препятствие в виде дополнительного заряда, внесенного электродом, играющим роль сетки в вакуумной лампе, то поток заряда перераспределится. Части приемника не будут заряжаться одинаково, соответственно различной будет и степень набухания гидрогелей.

Данный эффект – управление потоками ионов при приобретении гелем дополнительного избыточного заряда – можно использовать в системах управления печатью в соответствии со схемой рисунка 43.

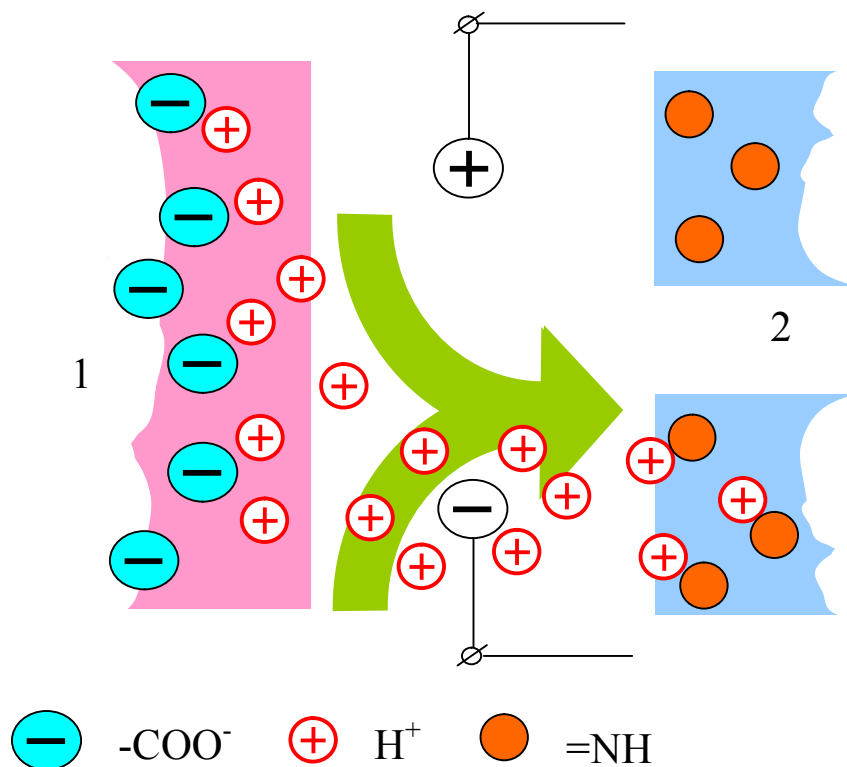


Рисунок 42 – Схема перетока ионов водорода в системе, содержащей запирающие электроды

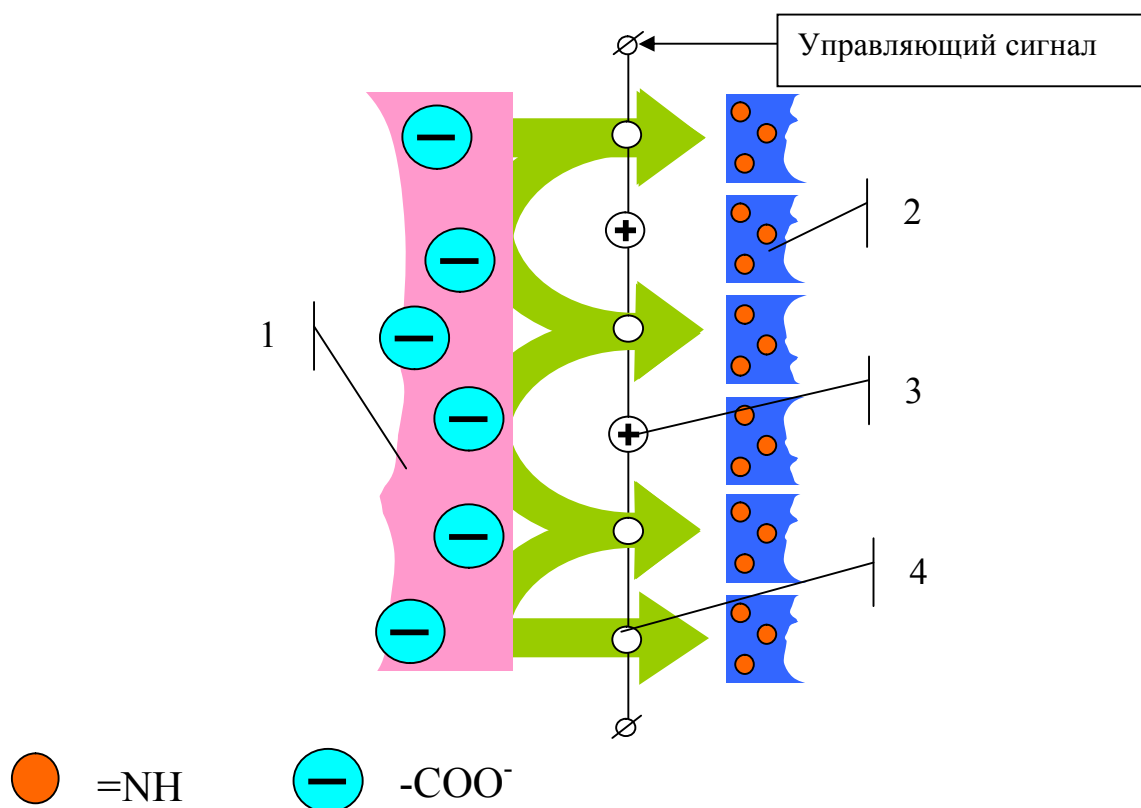


Рисунок 43 – Схема управления ячейками печати с использованием запирающих потенциалов

Данная схема содержит передатчик химического сигнала (генератор ионов водорода, 1), ячейки печати (2), заполненные гидрогелем, играющим роль приемника химического сигнала, управляющие электроды (3) и (4), при этом не обязательно, чтобы на электроды, которые соответствуют «открытым» ячейкам подавался отрицательный потенциал. На рисунке 43 показаны электроды, на которых подается положительный запирающий потенциал (3) и электроды, на которые потенциал не подается вовсе. Они соответствуют открытым ячейкам.

Для создания распределения потенциала по системе управляющих электродов также можно использовать матричную схему, аналогичную представленной на рисунке 37.

Подчеркнем, что в данной схеме (рисунок 43) управление осуществляется не с помощью электрического тока, а с помощью электростатического потенциала, подаваемого на запирающие электроды. В этом смысле предложенная схема аналогична существующим полевым транзисторам. Такая схема может иметь вполне определенное коммерческое значение и сама по себе, но ей, наряду с очевидными достоинствами, присущи и определенные недостатки.

Достоинством данной схемы является возможность существенного уменьшения толщины печатающего устройства, вплоть до размещения на крышке портативного компьютера (рисунок 35). Недостатком данной схемы является необходимость использования достаточно сложных управляющих схем, а также использование сравнительно большого количества электродов, обеспечивающих управление каждой ячейкой. Указанный недостаток может быть преодолен за счет использования дополнительной пластины, играющей роль промежуточного электрода, и способной приобретать электростатический заряд под воздействием светового излучения.

Возможная схема управления печатью с помощью электростатических эффектов показана на рисунке 44. В соответствии с этой схемой, между гелем 1, являющимся донором ионов, и гелем 2, являющимся их акцептором, располагается пластина, приобретающая заряд под воздействием света.

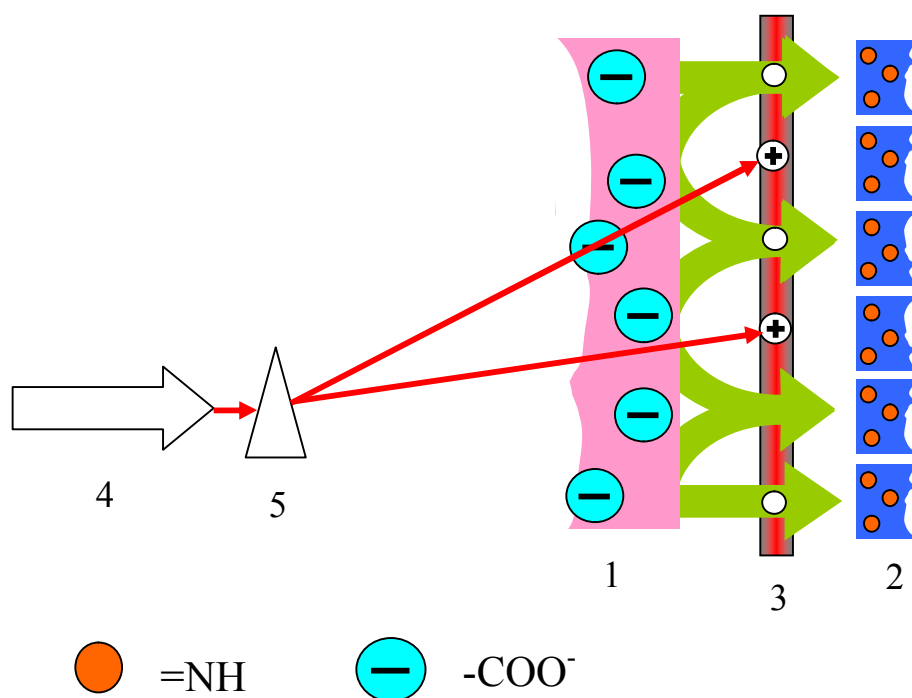
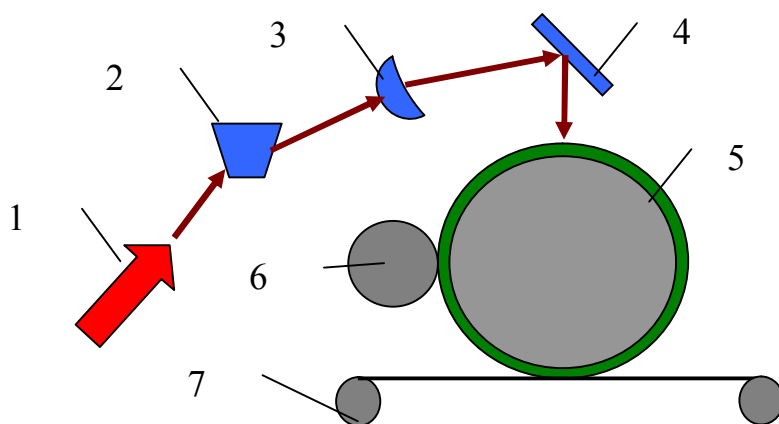


Рисунок 44 – Схема управления печатью при помощи светового излучения

По схеме рисунка 44 луч света, формируемый лазером 4, поступает на отклоняющую систему 5, и далее на светочувствительную платину 3, на которой формируется

распределение потенциала, управляющего движением ионов и задающим распределение «черных» и «белых» пятен на листе бумаги. Т.е. принцип собственно управления печатью в схеме рисунка 44 остается тем же, что и в схеме рисунка 43, но формирование потенциала уже не требует использования громоздких электронных схем. Здесь для осуществления печати используются только сами свойства материалов, что и делает обоснованным использование термина ИТ–материалы, предложенного в [30].

Для сравнения рассмотрим существующие схемы печатающих устройств, в которых запись информации непосредственно на узлы печати осуществляется оптическими средствами. Как известно, именно электризация материала барабана под воздействием светового излучения лежит в основе технологии фирмы «Херох» при светокопировании, сходным образом работают и широко распространенные лазерные принтеры различных изготовителей, т.е. лазерный принтер по существующей классификации также относится к электрографическим (рисунок 45).



1 – лазер, 2 – отражающая призма, 3 – фокусирующая система, 4 – зеркало, 5 – фоторецептор, 6 – тонер, 7 – система подачи бумаги

Рисунок 45 – Схема лазерного принтера

В основе большинства лазерных принтеров лежит электрофотографический принцип печати, заимствованный из ксерографии, где используется свойство фоточувствительных материалов изменять свой поверхностный заряд в зависимости от освещенности. (Пионером в области производства лазерных принтеров является фирма Xerox.) В 1984 г. фирма Canon USA (США) предложила лазерный принтер LBP-CX, имеющий

принципиально (на тот период) новую конструкцию. Именно принтер LBP-CX был первым лазерным принтером, доступным для ПЭВМ. Его конструкция легла в основу популярных ныне печатающих устройств LaserJet фирмы HP, LaserWriter компании Apple Computer и 8/300 фирмы Imagen, история вопроса подробнее рассматривается в [30].

Лазерный принтер содержит вращающийся барабан (реже - ленту), покрытый фоточувствительным (светочувствительным) материалом. В исходном состоянии поверхность барабана электрически нейтральна или имеет электрический заряд, равномерно по ней распределенный (в зависимости от разновидности принтера). В процессе работы устройства при помощи сканирующего зеркала осуществляется растровая развертка луча от лазерного устройства по поверхности барабана. После множества коротких вспышек источника света, выполняемых в соответствии с выводимым изображением, на барабане засвечиваются все требуемые участки и электрический заряд их изменяется. В качестве фоторецептора обычно используют селен, так как этот материал способен уменьшать удельное сопротивление под воздействием света. После засветки на барабан наносится порошок определенного цвета, называемый тонером, частицы которого обладают заданным электрическим зарядом. Тонер через магнитный вал и ракель (устройство заряда тонера) поступает к барабану, и частицы тонера притягиваются к участкам с противоположным зарядом. В результате электростатического взаимодействия частицы тонера прилипают к барабану только в тех местах, которые были освещены или не были освещены, что зависит от системы окрашивания (разновидности принтера).

В это время заряженный другим коротроном лист бумаги также поступает к барабану и частицы тонера переносятся на него за счет большей заряженности листа. После "прокатки" запечатываемой области тонер вдавливается в бумагу механическим валиком и лист нагревается в печке (фьюзере) до температуры плавления полимера, что приводит к прочному сцеплению тонера с бумагой. Иногда фиксация осуществляется вследствие воздействия паров какого-либо растворителя.

Выраженными недостатками наиболее распространенных типов лазерных принтеров, очевидно, является необходимость использования нагревных элементов и высокого напряжения для

обеспечения заряда фоторецептора. Это существенно влияет на стоимость устройства, так как требует применения специальных мер безопасности. Кроме того, высокая стоимость тонера определяется достаточно сложным составом такого порошка, в который одновременно должны входить компоненты, обеспечивающие возможность электризации и собственно нанесение красящего вещества. Дополнительную сложность представляет необходимость сообщения электростатического заряда листу бумаги. Принтеры предлагаемых разновидностей обладают заведомыми преимуществами, так как не требуют ни высоких температур, ни источников высокого напряжения.

Эти преимущества могут быть реализованы даже в конструкции, фактически полностью повторяющей существующую схему печати в лазерных принтерах, рассматриваемой ниже. Целесообразность использования таких материалов как селен в рассматриваемой схеме остается под вопросом. Использование селеновых барабанов, контактирующих с жидкофазными средами до настоящего времени не отрабатывалось. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть, как можно использовать *сам эффект дистанционного взаимодействия гидрогелей для указанной выше цели*.

Указанный вопрос самым тесным образом связан с разработкой новых датчиков давления и вибраций, рассматривавшихся в начале раздела 3, так как в этом случае поверхность барабана, обеспечивающего печать является фактически механохимическим преобразователем.

Основой работы для такой схемы является трехслойная структура (рисунок 46), образованная гелем, генерирующим протоны (слой 1), гелем, связывающим протоны (наружный слой 3), и промежуточным слоем 2, назначение которого сводится к изоляции слоев 1 и 3 друг от друга. Единственные требования, предъявляемые к материалу данного слоя – обеспечение протонной проводимости и хорошая адгезия к материалу слоев 1 и 3.

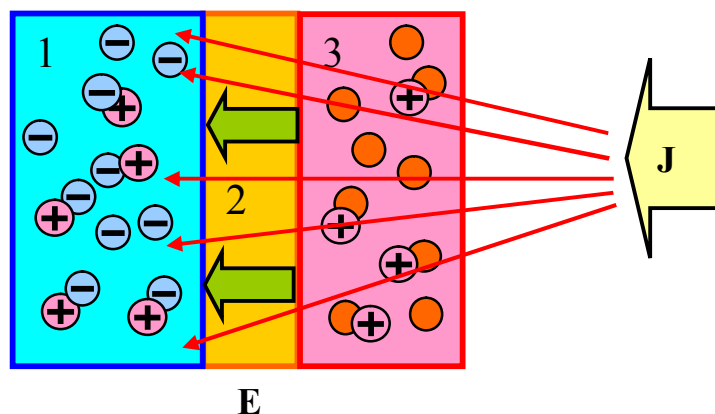


Рисунок 46 — Формирование поверхностного заряда пленочной электретной структуры, управляемой излучением оптического диапазона

Для дальнейшего существенно, что слой 3, на котором собственно и формируется заряд, используемый для печати, может быть сделан, во-первых, достаточно тонким, во-вторых, прозрачным к световому излучению. Подчеркнем, что в описываемых в данной работе экспериментах по дистанционному взаимодействию гидрогелей использовались именно азотистые полимерные гели с весьма низкими степенями набухания. Кроме того, как показано в описываемых экспериментах, характер дистанционного взаимодействия гидрогелей может быть сделан практически независимым от соотношения масс взаимодействующих образцов, что и позволяет использовать в качестве слоя 3 достаточно тонкую пленку.

Слой 2 можно сделать механически прочным, или армируя гель соответствующими ребрами жесткости, или выполняя его из твердых ион-проводящих полимеров, которые в настоящее время хорошо исследованы.

При выполнении этих требований на основе структуры, показанной на рисунке 46, реализуем барабан печатающего устройства (рисунок 47), способный выполнять те же функции, что и селеновый барабан в известных типах лазерных принтеров.

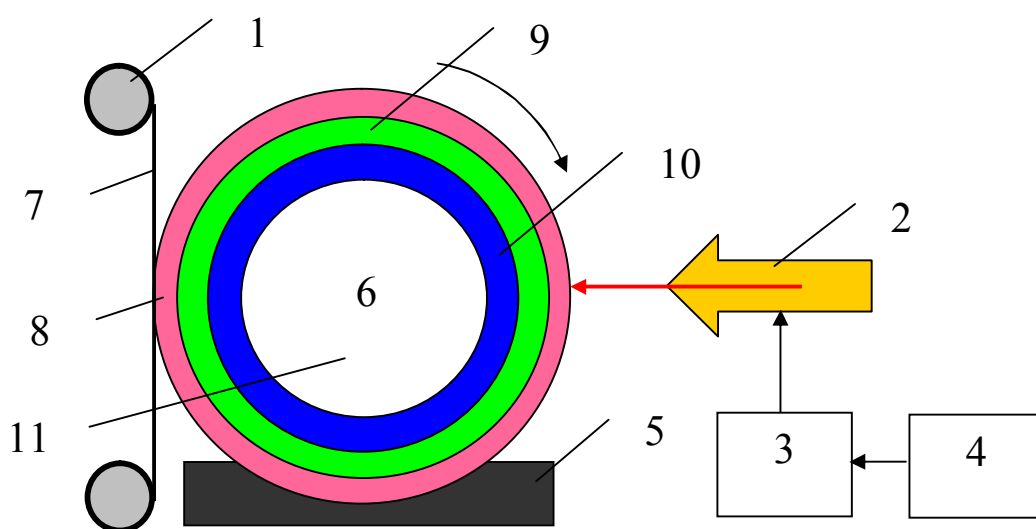


Рисунок 47 – Упрощенная схема печатающего устройства на основе эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей

Как и известная схема лазерного принтера, устройство рисунок 47 содержит: механизм подачи бумаги 1, лазер 2, снабженный отклоняющей системой 3, управляющие узлы, осуществляющие передачу информации, выводимой на печать 4, узел 5, обеспечивающий подачу красящего вещества. Как и в схеме лазерного принтера, лазер 2 осуществляет электризацию (или деэлектризацию в зависимости от позитивной или негативной печати) определенных участков на поверхности барабана 6. Электризованные участки приобретают способность к адгезии красящего вещества, поступающего из узла 5. Полученное изображение оттискивается на бумаге 7, протягиваемой касательно барабану 6 с помощью механизма подачи 1.

Основное отличие схемы рисунка 47 от известной состоит в конструкции барабана 6, осуществляющего печать. Барабан содержит три слоя 8, 9 и 10, каждый из которых отвечает слоям, представленным на рисунке 46. Т.е. в данной схеме осуществляется управление степенью набухания геля, формирующего внутренний слой 10, который генерирует протоны, связываемые веществом слоя 8. Нейтральный ион-проводящий слой 9 одновременно служит каркасом, обеспечивающим жесткость барабана. Полость 11 служит балластным объемом, заполненным жидкостью, сорбируемой или десорбируемой гелем слоя 10 под воздействием излучения лазера.

Пример схемы устройства, аналогичного лазерному принтеру был выбран исключительно в силу распространенности такого рода изделий. Можно привести и примеры схем других фотолитографических устройств, использующих тот же принцип, в частности, полностью аналогичным образом можно осуществить управление цветностью среды при помощи изменения ее кислотности за счет, например, распространенных цветных индикаторов. Тем не менее, за основными преимуществами предлагаемого способа можно проследить, ограничившись схемой рисунка 48.

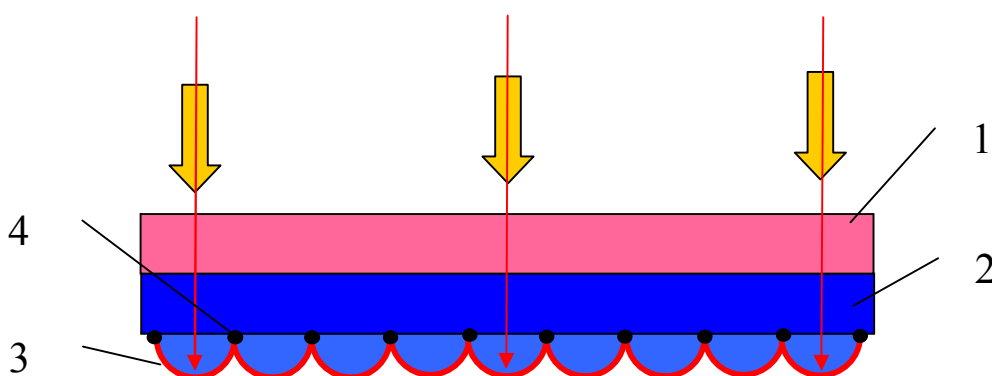


Рисунок 48 — Схема использования полиэлектролитного затвора для получения оттисков на бумаге

Подчеркнем, что принципиально новым достоинством принтеров на основе гидрогелей может явиться резкое увеличение скорости печати (как при выводе информации с ЭВМ, так и при светокопировании). В частности, оно может быть достигнуто за счет отказа от использования сканирующих систем и электризующихся барабанов, а также отдельных узлов для подвода красящих веществ. В частности, светокопировальные устройства могут быть выполнены без использования механизмов предварительного сканирования.

Обратимся к рисунку 48. На нем представлена упрощенная схема получения оттиска изображения с применением аналога полиэлектролитного затвора, предложенного в [8;128]. (В цитируемой монографии такой затвор предлагалось использовать для управления адаптивными системами с оптической обратной связью.)

Затвор содержит три слоя. Слой 1 обеспечивает реакцию системы на световое излучение (генерация ионов водорода). Слой 2 одновременно служит нейтральным буферным раствором, обеспечивающим передачу ионов водорода от слоя 1 к слою 2 и аккумулятором красящего вещества. Слой 3 представляет собой

пленку, выполненную из набухающего материала (геля со сравнительно высокой плотностью сшивки и, соответственно, низкой степенью набухания) и армированную мелкоячеистой сеткой 4.

Отличие данной системы от описанных выше состоит в том, что пленка, формирующая слой 3, обладает способностью растягиваться за счет перехода в набухшее состояние. При этом только в набухшем состоянии она пропускает чернила, заполняющие слой 2. Это иллюстрирует рисунок 49, на котором, на примере отдельной ячейки системы, показанной на рисунке 48, представлен переход пленки из исходного состояния в набухшее. Сетка, в том числе, служит для разбивки площади печати на отдельные «пиксели» (ячейки)

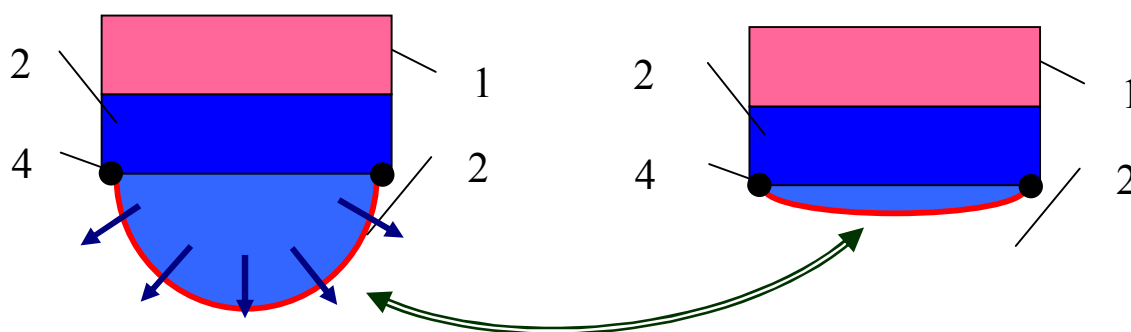


Рисунок 49 – Переход пленки из набухшего состояния в сжатое; обозначения слоев те же, что на рисунке 48

Подчеркнем, что управление состоянием пленки, формирующей слой 3 осуществляется опосредованно, через свойства слоя 1. Т.е. одна и та же пленка и один и тот же принцип работы принтера могут быть задействованы при использовании различных способов задания степени набухания управляющего слоя 1. Именно в этом и состоят преимущества использования эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей. Как уже упоминалось в разделе 3, задавать степень набухания геля можно также и при помощи электрического тока [93;96], так как вызываемый током коллапс имеет обратимый характер. Следовательно, разбивая слой 1 на отдельные ячейки, управляемые электрическим током по тому же самому принципу, который заложен в современные плазменные экраны, можно реализовать еще одну разновидность принтера, который может не содержать механических частей.

Управление свойствами слоя 1 при помощи светового излучения обладает заметными преимуществами. Например, на этой основе

можно реализовать высокоскоростное устройство, обеспечивающее печать светокопий, в котором использование механических узлов сведено к минимуму, и нет затрат на время сканирования изображения (рисунок 50).

Устройство на рисунке 50 содержит: 1 – фиксатор, удерживающий лист бумаги с исходным изображением, 2 – фокусирующие системы, 3 – электронно-оптический преобразователь (ЭОП), 4 – трехслойный узел печати, выполненный, например, по схеме рисунка 48, устройства подачи бумаги 5. Печать осуществляется на лист 6.

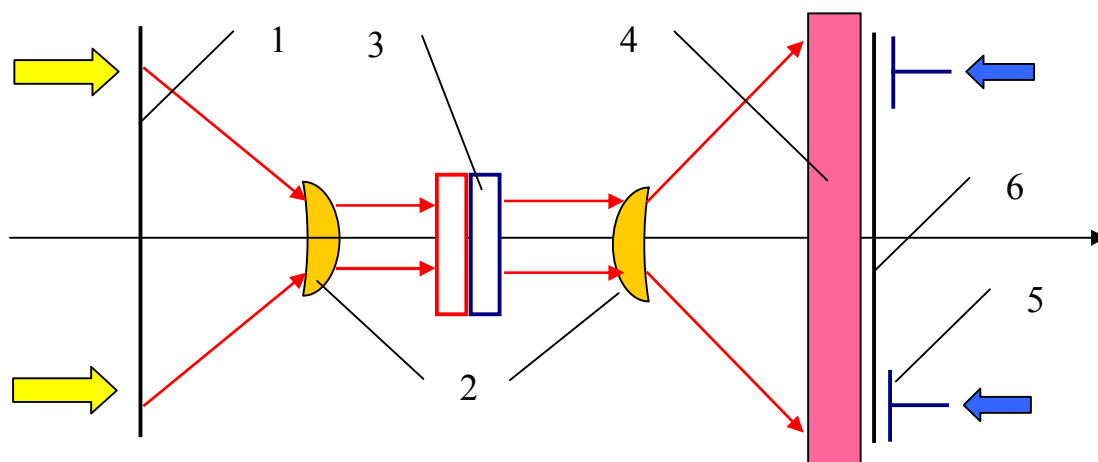


Рисунок 50 – Схема получения светокопий с помощью эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей

Устройство работает следующим образом. Свет, прошедший через исходное изображение 1 (вариант системы, работающей в прошедшем свете, показан для простоты; аналогичным образом может быть реализована и система, работающая в отраженных лучах) поступает на фокусирующую систему 2. Она формирует изображение на входной поверхности ЭОПа 3. При черно-белой печати ЭОП преобразует изображение в исходном диапазоне длин волн в изображение, например, в УФ-диапазоне. Выбор данного диапазона определяется только удобством управления параметрами задающего слоя 1. УФ излучение поступает на вход печатающей пластины 4, которая работает в соответствии с описанным выше принципом.

В таком устройстве скорость печати копий определяется только временем подачи бумажных носителей, что и составляет его основное потребительское преимущество по сравнению с прототипами.

Отметим также, что основным преимуществом рассматриваемых систем является возможность использования практически любого красящего вещества. Единственным требованием к нему является возможность набухания геля, формирующего слой 2 (рисунок 48) в среде красителя. Это, в частности, означает, что для печати, основанной на таком принципе, можно использовать водорастворимые красители. Использование более сложных составов позволяет намного снизить требования к конструкции фоторецепторного барабана. А именно, отсутствует необходимость разбивать поверхность барабана на отдельные точки. Можно поступить проще, задавая распределение заряда при помощи лазерного излучения и фиксируя краситель за счет процессов образования комплекса. Для этого, очевидно, достаточно ввести в состав молекул красителя ионогенные группы, обеспечивающие контакт с поверхностью барабана.

Разумеется, в этом случае остается вопрос о возможности удаления остатков красителя с поверхности барабана, т.е. комплекс не должен быть чрезмерно стойким. В частности, указанный вопрос может быть решен на основании использования полиамфолитов, о чем более подробно говорится в нашей монографии [30].

Таким образом, существует серьезная потребность в разработке последовательной теории дистанционного взаимодействия гидрогелей, что и осуществляется в последующих разделах.

7.3 Элементарная теория дистанционного взаимодействия гидрогелей

Основной вопрос, на который должна ответить теория дистанционного взаимодействия гидрогелей, может быть сформулирован как расчет количества дополнительного заряда, который приобретет гель в результате переноса протона от одного образца к другому с последующим химическим связыванием.

Количественный ответ на данный вопрос позволит рассчитать характеристики таких устройств как принтеры нового поколения и системы охранной сигнализации, рассмотренные в предыдущем разделе и т.д. К этому же вопросу сводится и количественное описание работы систем записи информации в искусственную нейронную сеть оптическими средствами.

Рассмотрим два образца гидрогеля (донор и акцептор протонов), находящиеся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . При переносе протона от одного образца к другому каждый из них приобретает некомпенсированный заряд. Покажем вначале, оставаясь пока в рамках качественного рассмотрения, что указанный заряд формирует на поверхности каждого из таких образцов электрический монослой. Строгая теория таких монослоев дается в разделе 7.4.

В начале отметим, что в пределах образца некомпенсированные заряды обоих знаков сохраняют подвижность. Механизм перемещения некомпенсированного заряда по объему образца аналогичен дырочной проводимости в полупроводниках (рисунок 51). Покажем это.

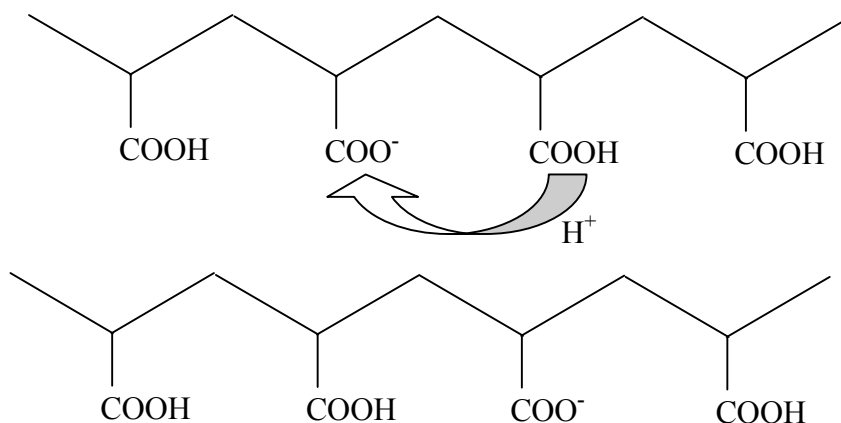


Рисунок 51 – Миграция некомпенсированного заряда в образце гидрогеля на основе поликислоты

Как известно, полиакриловая кислота является слабой, т.е. значительная часть функциональных групп в образце остается недиссоциированной. Следовательно, протон вполне может оторваться от соседней группы COOH и присоединиться к группе COO^- , что и показывает рисунок 51.

Характер механизма, определяющего дополнительное набухание гидрогелей при их дистанционном взаимодействии, демонстрирует особое положение диффузионной теории набухания заряженных сеток среди других известных в настоящее время подходов, предназначенных для интерпретации данного явления. Наиболее известным среди них является осмотический.

В соответствии с диффузионной теорией набухания гидрогелей, за увеличение их объема в воде ответственны двойные электрические слои, формирующиеся на границе геля и раствора. Облако

некомпенсированного заряда, возникающее в растворе, притягивает некомпенсированный заряд сетки, растягивая ее. Необходимо подчеркнуть, что при такой интерпретации набухание полиэлектrolитных гелей может быть сведено к проявлениям сил электростатической природы. При дистанционном взаимодействии возникают дополнительные силы того же характера, так как отрицательно заряженный образец притягивает к себе функциональные группы отрицательного и наоборот.

Отметим, что аналогия с диффузионной теорией набухания гидрогелей является намного более глубокой, чем это может показаться на первый взгляд. Элементарные оценки показывают, что избыточный (или некомпенсированный) заряд, который приобретает каждый из образцов в результате дистанционного взаимодействия, сравнительно мал, т.е. такие заряды приобретает только очень небольшая часть функциональных групп сетки. Далее, взаимное отталкивание зарядов приводит к тому, что они стремятся разойтись на максимально большое расстояние, которое только допускают пределы образца, т.е. концентрируются вблизи его поверхности. При этом малая доля некомпенсированных зарядов от общего числа функциональных групп фактически приводит к формированию электрического монослоя на поверхности образца (рисунок 52). Следовательно, для адекватного расчета результата дистанционного взаимодействия гидрогелей требуется отыскать пространственное распределение электростатического заряда.

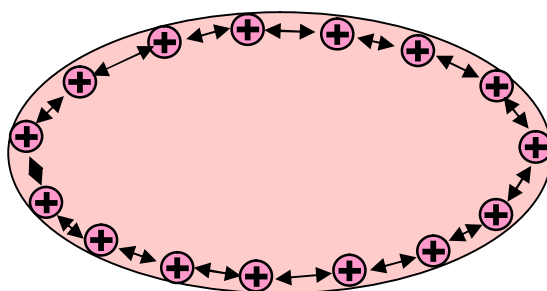


Рисунок 52 – Формирование электрического монослоя на поверхности гидрогеля

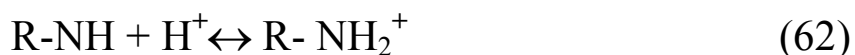
Описание пространственного распределения заряда в условиях протекания химических реакций в общем случае является исключительно сложной задачей, так как она требует решения аналога нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана, в которое

также требуется внести дополнительные члены, отражающие протекание химической реакции.

Важность учета обратимых химических реакций можно показать, рассматривая пример, когда в систему, схематически показанную на рисунке 5 дополнительно вносится низкомолекулярная соль, полностью диссоциирующая на положительные и отрицательные ионы. Добавление такой соли, как это можно также показать, непосредственно анализируя линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана, способно полностью подавить эффект дистанционного взаимодействия. Действительно, в этом случае положительные низкомолекулярные ионы будут притягиваться отрицательно заряженным гелем, а отрицательные ионы – положительным. При условии, что общее количество молекул соли в системе больше количества функциональных групп, создающих некомпенсированный заряд за счет химических реакций, показанных на рисунке 5, этот заряд окажется полностью экранированным.

Итак, будем исходить из того, что на поверхности двух образцов геля, один из которых является донором, а второй – акцептором протонов, формируются электрические монослои. Задача состоит в том, чтобы определить плотность данного монослоя (т.е. заряд, приходящийся на единицу площади поверхности образца), зная характеристики сеток и разделяющей их среды.

Рассмотрим вначале факторы, которые лимитируют плотность монослоя. На рисунке 53 схематически представлены фрагменты двух близкорасположенных образцов. Без ограничения общности можно считать, что рассматриваемые поверхности представляют собой параллельные плоскости, а обе они в совокупности образуют плоский конденсатор. Тогда, при переходе некоторой части протонов от одного образца к другому, увеличивает плотность монослоя, т.е. удельный заряд конденсатора возрастает. Соответственно, увеличивается и напряженность поля между обкладками, т.е. поверхностями образцов геля. Данное поле проявляет себя двояким образом: с одной стороны, оно приводит к дополнительному растяжению каждой из сеток, а с другой - действует и на каждый из протонов, химически связанных с сеткой-акцептором (рисунок 53). При достаточной напряженности поля оно способствует разрыву химической связи, а точнее, с достаточной эффективностью сдвигает равновесие в реакции:



влево. Следовательно, поле будет возрастать до тех пор, пока оно не окажется способным воспрепятствовать дальнейшему связыванию протонов. Этот же вывод можно сформулировать и в терминах энергетических характеристик. Будем считать, что энергетический выигрыш при связывании отдельного протона в реакции (62) составляет Δw_0 .

Тогда связывание N протонов в реакции (62) отвечает, очевидно, выигрышу $\Delta w_0 N$. Равновесие рассматриваемого выше вида установится, когда этот выигрыш будет компенсирован увеличением энергии, запасаемой плоским конденсатором, площадь которого будем считать равной S . Имеем:

$$\Delta w_0 N = \frac{Q^2}{2C} = \frac{Q^2 l}{2\epsilon\epsilon_0 S}, \quad (63)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, l - расстояние между образцами, Q - заряд конденсатора, т.е. в данном случае это – полный заряд, пришедшийся на участок поверхности площадью S , C - емкость конденсатора.

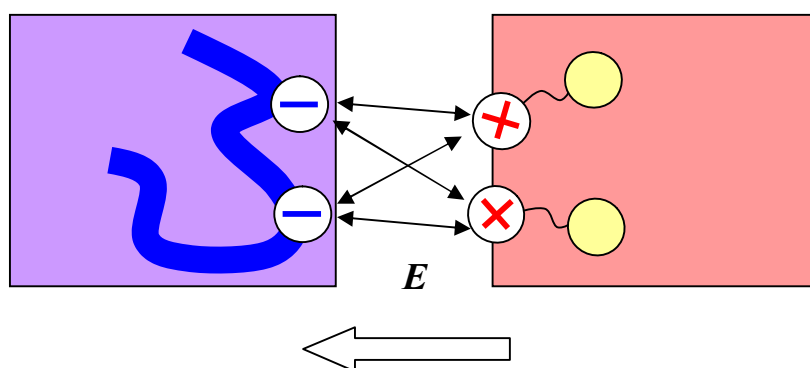


Рисунок 53 – Иллюстрация к установлению динамического равновесия при формировании монослоев на поверхности взаимодействующих гидрогелей

Перейдем от заряда конденсатора к поверхностной плотности заряда q по очевидной формуле $Q = qS$ и выразим количество

протонов, связываемых веществом геля-акцептора, через эту же величину $N = \frac{qS}{q_0}$, где q_0 - элементарный заряд. Имеем:

$$\Delta w_0 = q_0 \frac{ql}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (64)$$

или, переходя к удельному числу связанных протонов $\rho = N/S$ (отношению числа связанных протонов к площади поверхности образца), $\rho = q/q_0$, имеем

$$\Delta w_0 = q_0^2 \frac{\rho l}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (65)$$

откуда

$$\rho = 2 \frac{\Delta w_0 \varepsilon \varepsilon_0}{q_0^2 l}. \quad (66)$$

Несмотря на простоту, формула (66) приводит к важным следствиям. Во-первых, из нее вытекает, что плотность заряда, которую приобретают образцы, не зависит от соотношения их масс. Увеличение массы одного из контактирующих образцов не приведет к возрастанию плотности заряда, что и было использовано при разработке принципов действия печатающих устройств на основе полиэлектролитов. Отметим также, что данный вывод полностью согласуется с данными экспериментов, представленных в [45].

Формула (66) весьма удобна для использования, в основе ее вывода лежат представления о монослоях. Их теория рассматривается в следующем подразделе.

7.4 Обобщенное уравнение Пуассона-Больцмана; формирование монослоев при дистанционном взаимодействии

Сформулированные выше соображения о формировании монослоя (раздел 7.3) носят сугубо качественный характер. Для того чтобы говорить о существовании монослоя со всей определенностью, требуется *оценить его толщину*. Именно для этого, в первую очередь, и требуется обобщить уравнение Пуассона-Больцмана на случай протекания в системе химических реакций связывания и образования ионов.

Будем, для определенности, рассматривать гидрогель на основе полиакриловой кислоты. Наличие избыточного заряда у образца в

данном случае означает, что часть протонов оказалась удаленной на значительное расстояние. При этом заряд внутри образца обладает возможностью перераспределяться по тому же механизму, по которому перемещаются дырки в полупроводниках. Это иллюстрирует схема рисунка 51. Последовательное описание данного эффекта можно провести, рассматривая систему уравнений движения низкомолекулярных ионов, учитывающую химические реакции, показанные на рисунке 5, которые здесь для полноты картины выписаны еще раз:



и реакция химического связывания протонов, образующих в результате такой диссоциации:



В этом случае уравнения движения ионов имеют вид:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = D \frac{d^2}{dx^2} [H^+] - b \frac{d}{dx} (q_0 E [H^+]) + k_2 [COOH] - k_1 [COO^-] [H^+]; \quad (69)$$

$$\frac{d[COO^-]}{dt} = k_2 [COOH] - k_1 [COO^-] [H^+], \quad (70)$$

где k_2 - константа скорости диссоциации групп COOH, k_1 - константа скорости обратной реакции, D, b - коэффициенты диффузии и подвижности ионов водорода.

Их следует дополнить основным уравнением электростатики.

$$-\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 \rho(x). \quad (71)$$

Для простоты не будем принимать во внимание возможность формирования комбинации двойного слоя и монослоя. Поэтому плотность заряженных частиц в образце можно положить равной

$$\rho(x) = [H^+] - [COO^-]. \quad (72)$$

В уравнение (69) входят слагаемые, описывающие перемещение ионов водорода вследствие диффузии и под воздействием электрического поля, а также слагаемые, отвечающие изменению концентрации данных ионов вследствие химических реакций внутри гидрогеля. В уравнение (70) такие слагаемые не входят, так как группы COO^- жестко связаны с сеткой.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением стационарного случая, т.е. будем считать, что производные по времени в правой части уравнений (69) и (70) обращаются в ноль

$$D \frac{d^2}{dx^2} [H^+] - b \frac{d}{dx} (q_0 E [H^+]) + k_2 [\text{COOH}] - k_1 [\text{COO}^-] [H^+] = 0, \quad (73)$$

$$k_2 [\text{COOH}] - k_1 [\text{COO}^-] [H^+] = 0. \quad (74)$$

В первом приближении, когда не учитываются неоднородности степени набухания сетки, возникающие, например, при работе триггерных систем [30], распределение функциональных групп в пределах образца можно считать однородным. Поэтому концентрация групп COO^- может изменяться только вследствие диссоциации групп COOH и реакции связывания протонов, что и выражает уравнение (74). (Отметим, что рассмотрения именно такого частного случая достаточно для описания формирования монослоев, т.е. общность фактически не ограничивается.)

Другими словами, фиксированное положение функциональных групп COOH в пространстве приводит к установлению локального равновесия (74). Дополняя уравнение (74) соотношением, выражающим неизменность полной концентрации карбоксильных групп

$$[\text{COO}^-] + [\text{COOH}] = N_0, \quad (75)$$

можно выразить концентрацию групп COO^- через концентрацию ионов H^+ . Подставляя (4.14) в (4.13), имеем

$$k_2 (N_0 - [\text{COO}^-]) - k_1 [\text{COO}^-] [H^+] = 0 \quad (76)$$

или

$$[COO^-] = \frac{k_2 N_0}{k_2 + k_1 [H^+]} = \frac{KN_0}{K + [H^+]}, \quad (77)$$

где K - константа диссоциации групп $COOH$.

Далее, вычитая уравнения (73) и (74) друг из друга, получаем, что в стационарном случае, когда производные по времени равны нулю, концентрация ионов водорода подчиняется уравнению

$$D \frac{d^2}{dx^2} [H^+] - b \frac{d}{dx} (q_0 E [H^+]) = 0. \quad (78)$$

Это уравнение упрощается для стационарного случая, когда через систему не протекает электрический ток:

$$D \frac{d}{dx} [H^+] - b q_0 E [H^+] = j = 0. \quad (79)$$

Решением уравнения вида (79) является, как известно, распределение Больцмана, т.е. в рассматриваемом случае химические реакции не приводят к изменению зависимости концентрации подвижных ионов от потенциала:

$$[H^+] = [H^+]_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi(x)}{kT}\right), \quad (80)$$

где учтена связь между коэффициентами подвижности и диффузии, даваемая соотношением Эйнштейна

$$D = b kT. \quad (81)$$

Подставляя (70) в (67) и далее в (72), получаем, что распределение ионов водорода $n(x) = [H^+]$ в рассматриваемой системе подчиняется модифицированному уравнению Пуассона – Больцмана

$$-\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 \left(n_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right) - \frac{KN_0}{K + n_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right)} \right). \quad (82)$$

При небольших плотностях избыточного заряда уравнение (82) допустимо линеаризовать относительно равновесных значений концентраций, определяемых из условия:

$$[H^+]_0[COO^-]_0 = K[COOH]_0. \quad (83)$$

Имеем:

$$[COO^-] = \frac{N_0}{1 + \frac{n_0}{K} \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right)} \approx \frac{KN_0/(K+n_0)}{1 - \frac{n_0}{K+n_0} \frac{q_0\varphi}{kT}} \approx \frac{KN_0}{K+n_0} \left(1 + \frac{n_0}{K+n_0} \frac{q_0\varphi}{kT}\right). \quad (84)$$

В состоянии равновесия при отсутствии избыточного заряда условие нейтральности образца может быть записано как

$$n_0 = \frac{KN_0}{K+n_0}. \quad (85)$$

Поэтому соотношение (84) можно переписать в виде:

$$[COO^-] \approx n_0 + \frac{n_0^2}{K+n_0} \frac{q_0\varphi}{kT}. \quad (86)$$

Используя соотношение (86), уравнение (82) можно записать в линеаризованной форме:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi q_0^2}{kT} \left(n_0 + \frac{n_0^2}{K+n_0} \right) \varphi. \quad (87)$$

Как и следовало ожидать, уравнение (87) идентично тому, которое приводит к формуле для длины Дебая, что можно увидеть непосредственно, переписав его в виде:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} \varphi, \quad (88)$$

где введено обозначение

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi q_0^2}{kT} \left(n_0 + \frac{n_0^2}{K+n_0} \right). \quad (89)$$

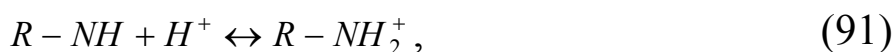
Отметим, что при любых значениях $K > 0$ выполняются неравенства

$$n_0 < n_0 + \frac{n_0^2}{K + n_0} < 2n_0. \quad (90)$$

Следовательно, характерная толщина монослоя с точностью до численного множителя порядка единицы равна радиусу экранирования в растворе электролита концентрации n_0 .

Рассмотрим теперь характер распределения зарядов в геле, приобретающем электростатический заряд в результате связывания протонов.

Уравнения химической кинетики для подвижных ионов и неподвижных функциональных групп сетки, приобретающих заряд благодаря реакции



имеют вид:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = D\nabla^2[H^+] - b\nabla(q_0 E[H^+]) + k_2'[NH_2^+] - k_1'[NH][H^+] = 0 \quad (92)$$

;

$$\frac{d[NH_2^+]}{dt} = -k_2'[NH_2^+] + k_1'[NH][H^+] = 0. \quad (93)$$

Уравнение (93) показывает, что в геле устанавливается локальное равновесие, диктуемое ионами водорода, диффундирующими в него вследствие теплового движения

$$K' [NH_2^+] = [NH][H^+], \quad (94)$$

где для константы диссоциации групп $-NH_2^+$ использовано обозначение

$$K' = \frac{k_2'}{k_1'}. \quad (95)$$

Концентрацию групп $-NH_2^+$ в каждой точке области, занятой рассматриваемым гелем, можно выразить через концентрацию ионов водорода, используя условие постоянства интегральной плотности функциональных групп в гидрогеле:

$$[NH_2^+] + [NH] = N'_0. \quad (96)$$

А именно, подставляя (96) в (94), имеем:

$$K'(N'_0 - [NH]) = [NH][H^+] \quad (97)$$

откуда

$$[NH] = \frac{K' N'_0}{K' + [H^+]}. \quad (98)$$

Складывая уравнения (92) и (93) почленно, можно видеть, что концентрация ионов водорода и в рассматриваемом случае также подчиняется распределению Больцмана

$$[H^+] = n'_0 \exp\left(-\frac{q_0 \phi'}{kT}\right), \quad (99)$$

где через n'_0 обозначена концентрация ионов водорода на границе геля, где она приобретает максимальное значение. Потенциал ϕ' отсчитывается от плоскости контакта гелей.

Подставляя распределение (99) в формулу (98) и отыскивая концентрацию групп $-NH_2^+$ с помощью условия (96), получаем модифицированное уравнение Пуассона – Больцмана для случая геля, в котором протекает реакция (68):

$$-\frac{d^2 \phi'}{dx^2} = 4\pi q_0 \left(n'_0 \exp\left(-\frac{q_0 \phi'}{kT}\right) + N'_0 - \frac{K' N'_0}{K' + n'_0 \exp\left(-\frac{q_0 \phi'}{kT}\right)} \right). \quad (100)$$

Уравнение (100) описывает электростатический потенциал в геле, где протекает реакция (68), т.е. его решение определено только в области $x > 0$. Формально потенциал можно отсчитывать и от значения, отвечающего объему соседствующего геля

$$\varphi' = \varphi - \varphi_0, \quad (101)$$

где φ_0 - потенциал в плоскости контакта гелей, отсчитываемый от объема отрицательно заряженного образца. Т.е. уравнение (100) можно привести к той же функции, что и (82), используя равенство

$$n'_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi'}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right), \quad (102)$$

которое справедливо в силу очевидного соотношения

$$n'_0 = n_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi_0}{kT}\right). \quad (103)$$

Используя соотношение (102), получаем

$$-\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 n_0 \left(\exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right) + \frac{\exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right)}{1 + \frac{n_0}{K'} \exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right)} \right). \quad (104)$$

Уравнение (104) может быть линеаризовано тем же способом, что и (82), при этом легко показать, что характерная толщина заряженного слоя с точностью до численного множителя порядка единицы совпадает с радиусом Дебая.

Таким образом, взаимодействие гидрогелей, обусловленное переносом электрического заряда по схеме рисунка 5, в том числе дистанционное, представляет собой поверхностное явление, так как заряды формируют монослой вблизи поверхности гелей обоих знаков заряда. Именно это обстоятельство порождает существенные особенности образования комплексов гель-гель, а точнее существенные различия между контактным и неконтактным взаимодействием. Оно же позволяет ставить вопрос о разработке различных модификаций печатающих устройств в частности и аналогов нейронных сетей в целом.

Заключение

Главный вывод, который вытекает из материала данного пособия, можно сформулировать предельно кратко – логические операции могут осуществляться за счет хорошо известных процессов, протекающих в отдельной молекуле. Такие процессы, связанные с переносом электростатического заряда, заставляют говорить о близости рассматриваемых систем к биологическим. Это оправдывает термин «вычислительная техника на квазибиологической основе».

Однако, сложность записи информации в структуры молекулярного уровня, а также вопросы минимизации затрат энергии, приводящие к аналогии с известной кТ-проблемой биофизики, заставляют пересмотреть подходы к хранению информации в системах, осуществляющих вычисления на молекулярном уровне. Квазибиологический компьютер не должен быть прямым аналогом существующих систем на полупроводниковой элементной базе, следует ожидать не просто количественных но качественных трансформаций в подходах к разработке вычислительной и информационной технике.

Наиболее перспективным в данном отношении представляется использование систем с нечеткой адресацией, когда запись информации в супрамолекулярные структуры осуществляется с использованием нейросетевых принципов.

В целом, вычислительные системы такого рода, как ожидается, будут еще более близки к реализованным в живой природе, чем это может показаться на первый взгляд. Более того, можно высказать вполне обоснованную гипотезу о том, что биологическая эволюция шла именно по пути усложнения аналогов нейронных сетей, повышения сложности их архитектуры и специализации функций отдельных элементов. Данная гипотеза снимает известные трудности, вытекающие из прямого подсчета вероятности появления генетического кода (как вероятности появления соответствующей последовательности звеньев ДНК).

Разумеется, далеко не все соображения, высказанные в пособии, имеют бесспорный характер, не исключено, что многие из них будут пересмотрены по мере накопления экспериментального материала. Однако, основную задачу учебного пособия все же можно считать выполненной. Уже сейчас ясна последовательность шагов, способных

привести к созданию нанокomпьютера. Главными из них является реализация собственно нановычислителя, а также моделей нейронных сетей на основе полиэлектролитов (определенные шаги в данном направлении также осуществлены уже сейчас [129-132]).

В то же время, развитие работ в данном направлении непременно будет способствовать появлению целых семейств более простых систем, часть из которых была кратко рассмотрена в последних разделах учебного пособия. Помимо них можно упомянуть печатающие системы на той же основе [132], сканеры, копиры и т.д.

Разработка таких систем представляет не только коммерческий интерес, но также служит реальным доказательством продуктивности развиваемого научного направления. В этом имеется необходимость, так как воплощение в жизнь принципов, рассмотренных в этом издании, требует реализации соответствующих междисциплинарных программ. Они начинают появляться в последнее время, однако их адекватная комплектация требует соответствующей методической основы.

Остается выразить надежду, что именно такую роль сыграет настоящее учебное пособие.

Литература

- 1 Drexler K.E. Engines of creation. Anchor Books Doubleday. - NY, 1986. - 299p.
- 2 Щука А.А. Нанoeлектроника. - М., Физматгиз. 2007. - 464 с.
- 3 Morawetz H. Revisiting some phenomena in polyelectrolyte solutions // J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 2002. - Vol.40. - 1080-1086.
- 4 Staudinger H. Die Hochmolecularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose; Springer. - Berlin, 1932. - 333 p.
- 5 Волькенштейн М.В. Молекулы и жизнь. - М. 1965. - 504 с.
- 6 Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. - М. 1975. - 618 с.
- 7 Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. - М. Наука. 1989. - 344 С.
- 8 Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. - Алматы. 2007. - 236 с.
- 9 Панарин Е.Ф. Наноструктурированные полимерные биологически активные системы // в кн. Труды бго Беремжановского съезда по химии и химической технологии. - Караганда, 2007. - С. 5.
- 10 Than K. Bio-Computer Created Inside Living Cell // National Geographic News. - October 16. - 2008
- 11 Малинецкий Г.Г., Митин Н.А., Науменко С.А. Нанобиология и синергетика. Проблемы и идеи // Препринт ИПМ РАН им. М.В. Келдыша http://www.keldysh.ru/papers/2005/prep29/prep2005_29.html
- 12 Ергожин Е.Е., Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Гидрофильные полимерные сетки. - Алматы. 2003. - 230 с.
- 13 Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Гидрофильные полимерные системы как инструмент биомоделирования: история, перспективы и прогноз // Вестник Кыргызского НУ. - 2003. - Сер. 3. - №1. - С. 71-79.
- 14 Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А. Принципы биомоделирования и влияние космической погоды на живые организмы // Вестник МОН и НАН РК, 2001. - №4. - С.54-58.
- 15 Чернавский Д.С. Синергетика и информация (Динамическая теория информации). - М. УРСС. 2004. - 308 с.
- 16 Сулейменов И.Э., Сулейменова К.И., Бектуров Е.А. Макромолекулы. Информация. Диалектика. - Алматы. 2007. - 267 с.
- 17 Сулейменов И.Э. К вопросу о дуализме материи и информации // Мир человека. 2006. - №4. - С.91-97.
- 18 Владимирский Б.М., Темурьянц Н.А. Влияние солнечной активности на биосферу – ноосферу (Гелиобиология от А.Л.Чижевского до наших дней). – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 374 с.
- 19 Владимирский Б.М., Темурьянц Н.А., Мартынюк В.С. Космическая погода и наша жизнь. - Фрязино. 2004. - 224 с.
- 20 Гросберг А.Ю. Несколько замечаний, навеянных обзором В.Н. Бинги и А.В. Савина о магнитобиологии // Успехи физических наук, 2003. - Т. 173 №10. - С.1145-1148

- 21 Сулейменов И.Э., Намвар Р.А. Биоинформационный подход к решению кТ-проблемы биофизики // Вестник МОН и НАН РК. 2002. - №4. - С.48-54.
- 22 Горбань А.Н., Дунин-Барковский В.Л., Миркес Е.М. и др. Нейроинформатика. - Новосибирск: Наука, 1998. - 296 с.
- 23 Плеханов Г.Ф. Основные закономерности низкочастотной электромагнитобиологии. – Томск, 1990. - 188 с.
- 24 Бинги В.Н. Магнитобиология. – Москва: ИММЕДИС, 2002. - 231 с.
- 25 Резников В.А. Вода как организованная плазма // Сознание и физическая реальность. – Москва, 2005. - Т. 6. - С. 35-41.
- 26 Опалинская А.М., Агулова Л.П. Влияние естественных и искусственных электромагнитных полей на физико-химическую и элементарную биологическую системы. - Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. - 190 с.
- 27 Ораевский В.И. и др. Влияние геомагнитной активности на функциональное состояние организма // Биофизика. - 1998. - Т. 43, В. 5. - С. 819-826.
- 28 Масамура Х. Сильный эффект солнечной активности в дорожных происшествиях.// Сб. «Воздействие солнечной активности на атмосферу и биосферу Земли». – Москва: Наука, 1971. - С. 210-211.
- 29 Сулейменов И.Э. Проблемы метеорологического оружия: экологический аспект. – Алматы, 2007. - 138 с.
- 30 Сулейменов И.Э., Джумадилов Т.К., Копишев Э.Е., Сулейменова К.И., Бектуров Е.А. Полимерные ИТ-материалы. – Алматы, 2007. - 180 с.
- 31 Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Взаимодействие сетчатых полиэлектролитов с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами // Высокомолекулярные соединения. – 1994. - Т. 36, № 2 - С. 229-234.
- 32 Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Кабанов В.А. Исследование мицеллообразования в системе сетчатый полиэлектролит – поверхностно-активное вещество // Высокомолекулярные соединения. – 1994. - Т. 36, № 2 - С. 235-240.
- 33 Сулейменов И.Э., Будтова Т. В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А. Обобщенная форма соотношения Фуосса для вязкости полиэлектролитов в солевых растворах сложного состава // ВМС. серия А, 2005. – Т. 47, № 10. - С. 1841-1853.
- 34 Сулейменов И.Э., Рустимова Э.М., Бектуров Е.А. Модификация правила Фуосса для вязкости гибкоцепных полиэлектролитов // Доклады НАН РК. – 2006. - № 1. - С. 8-11.
- 35 Сулейменов И.Э., Рустимова Э.М., Бектуров Е.А. Механизмы вязкости поликислот и полиоснований в области выраженного полиэлектролитного эффекта // Высокомолекулярные соединения. – 2007. – Т. 49, № 3. - С. 489-498.
- 36 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Классификация взаимодействий в физико-химических системах на основе противоположно заряженных гидрогелей // Тезисы докл. республиканской научно-технической конференции «Получение нанокompозитов, их структура и свойства». - Ташкент, 5-6 июля, 2007. - С. 38-39.

- 37 Сулейменов И.Э., Джумадилов Т.К. Возможность создания нейροкомпьютера на основе полимерных гидрогелей и проблемы моделирования воздействия геофизической обстановки на биологические объекты. // Тезисы докл. межд. конф. «Космос и биосфера». - Судак, Крым, Украина, 1-6 октября 2007. - С. 58-60.
- 38 Уоссермен Ф. Нейрокомпьютерная техника. Теория и практика. Пер с англ. Москва: Мир, 1992. - 184 с.
- 39 Галушкин А. Теории нейронных сетей. – Москва: Радиотехника, 2000. - 416 с.
- 40 Сулейменов И.Э. Ноосфера в контексте теории евразийства. – Алматы, 2007. - 120 с.
- 41 Сулейменов И.Э. Космическая погода как ключ к пониманию процессов в ноосфере// Тезисы докл. межд. конф. «Космос и биосфера». - Судак, Крым, Украина, 1-6 октября 2007. - С. 71-72.
- 42 Джумадилов Т.К., Исмаилова Ш.А. Интергелевые взаимодействия трехмерных структур на основе полиакриловой кислоты и полиэтиленimina // Вестник КазНУ, сер. хим. – 2005. - № 4 (40). - С. 60-64.
- 43 Исмаилова Ш.А., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Взаимодействие редкосшитой полиакриловой кислоты с азотсодержащими полимерами // Вестник КазНТУ. – 2004. - № 3 (41). - С. 186-189.
- 44 Исмаилова Ш.А., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Особенности комплексообразования редкосшитой полиакриловой кислоты с гидрогелем полиакриамида // Изв. МОН РК НАН РК, сер. хим. - 2004. - №4. - С. 80-85.
- 45 Исмаилова Ш.А. Особенности взаимодействия трехмерных структур на основе поликарбоновых кислот и азотсодержащих полимеров: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук.: 02.00.06. – Алматы: ИХН МОН РК. 2006. – 109 с.
- 46 Агаханян А.Л. Интегральные микросхемы. – Москва: энергоатомиздат, 1983. – 464 с.
- 47 Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Павлова Н.Р., Василевская В.В. Коллапс полимерных сеток, содержащих заряженные макромолекулы // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1985. - Т. 27, № 7. - С. 500-502.
- 48 Василевская В.В., Хохлов А.Р. О влиянии низкомолекулярной соли на коллапс заряженных полимерных сеток // Высокомолекулярные соединения. – 1986. - Т. 28, № 2. - С. 316-320.
- 49 Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. Weakly charged polyelectrolytes: collapse induced by extra ionization // Macromolecules. – 1996 - Vol. 29. – P. 681-685.
- 50 Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. Polyelectrolyte/ionomer behavior in polymer gel collapse // Macromol. Theory Simul. – 1994. – Vol. 3. – P. 45-59.
- 51 Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей. // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1995. - Т. 37. № 1. - С. 147-153.

52 Галль Л.Н. О механизме действия сверхслабых факторов на живые и модельные системы // Тезисы докл. межд. конф. «Космос и биосфера». - Судак, Крым, Украина, 1-6 октября 2007. - С. 21-22.

53 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Казахстан, 1977. - 264 с.

54 Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х. и др. Молекулярные комплексы полимеров. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 176 с.

55 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров. - Алматы, 2002. - 215 с.

56 Ibraeva Zh.E., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid // *Macromol. Mater. Eng.* – 2005. - Vol. 290. - P. 769-777.

57 Bekturov E.A., Frolova V.A., Mamytbekov G.K. Formation-destructions of an interpolymer complex between a poly(acrylic acid) gel and linear poly(ethylene glycol) in methanol // *Macromol. Chem. Phys.* – 2000. - Vol. 201. - P. 1031-1036.

58 Фролова В.А., Мамытбеков Г.К., Бектуров Е.А. Интерполимерный комплекс геля полиакриловой кислоты с полиэтиленгликолем в метаноле. Условия образования и разрушения // *Изв. МОН РК, сер. хим.* – 2000. - № 6. - С. 15-22.

59 Искаков Р.М., Долгова Н.А., Батырбеков Е.О., Жубанов Б.А., Бектуров Е.А. Калориметрическое исследование интерполимерных комплексов // *Известия корейского НТО «КАХАК».* – 2005. - № 2 (13). - С. 9-12.

60 Мун Г.А., Хуторянский В.В., Нам И.К., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. Комплексообразование линейных и сшитых сополимеров винилизобутилового эфира и акриловой кислоты с поливиниловым эфиром этиленгликоля // *Высокомолекулярные соединения, серия Б.* – 1998. - Т. 40, № 8. - С. 1403-1406.

61 Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. Интерполимерные комплексы полимеров виниловых эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе. // *Высокомолекулярные соединения, серия Б.* – 2001. - Т. 43, № 5. - С. 925-935.

62 Bekturov E., Kudaibergenov S. *Catalysis by Polymers.* – Heidelberg: Huttig, 1996. – 321 p.

63 Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. - Алма-Ата: Казахстан, 1983. - 208 с.

64 Varques-Torres H., Cauich-Rodrigues J.V., Cruz-Ramos C.A. Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) blends: Miscibility studies by DSC and characterization of their thermally induced hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1993. - Vol. 50, № 5. - P. 777-792.

65 Yuan-rong, Xiao Chang-fa, An Shu-lin, Jia Guang-xia Investigation of polyacrylate and vinyl alcohol blends // *Tianjin Polytechn. Univ.* – 2004. - Vol. 23, № 4. - P. 51-53.

66 Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. Особенности равновесий при образовании комплексов поликислот и

полиэтиленгликолей // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1972. - Т. 14, № 5 - С. 941-948.

67 Ferapontov N., Parbuzina L., Gorshkov V. et.al. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular weight electrolytes // Reactive & functional polymers. – 2000. – Vol. 45. - P. 145-153.

68 Osada Y., Saito Y. Mechanochemical reaction by thermoreversible complexation between polymethacrylic acid network and polyethylene glycol // Nippon Kagaku Kaishi. – 1976. - Vol. 31. - P. 171-175.

69 Vasilevskaya V.V., Chokhlov A.K. Swelling and collapse of polymer gel in polymer solutions and melts // Macromolecules. – 1992. - Vol. 1, № 3. - P. 384-392.

70 Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. О набухании полиэлектролитных гидрогелей в растворах линейных полимеров // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1993. - Т. 35, № 1. - С. 93-96.

71 Василевская В.В., Хохлов А.Р. Набухание и коллапс полимерных сеток в растворе полимера // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1991. - Т. 33, № 4. - С. 885-892.

72 Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Интерполимерные реакции между сетчатыми и линейными полиэлектролитами // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1988. - Т. 30, № 10. - С. 2120-2126.

73 Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. Взаимодействие сеток полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1992. - Т. 34, № 7. - С. 72-79.

74 Kokufuta E., Ogawa K., Miyake M. Polyelectrolyte complex formation between anionic and cationic nanogels in salt-free aqueous solution // Abstr. 6th Int. Symp. Polyelectrolytes, Dresden. - 2006. – P. 1324-1326.

75 Карпушкин Е.А., Кечекьян А.С., Зезин А.Б. Интерполиэлектролитная реакция между частицами противоположно заряженных микрогелей // Высокомолекулярные соединения, серия Б. - 2006. - Т. 48, № 10 - С. 2053-2057.

76 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е. Аналитическое описание формирования двойных электрических слоёв в неравновесном случае // Тезисы докл. республиканской научной конференции молодых учёных студентов и школьников «4-е Сатпаевские чтения». – Павлодар, 2004. – т. 6. - С. 131-136.

77 Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. – Алматы: Гылым, 1998. - 240 С.

78 Копишев Э.Е. Трёхэлектродные электрохимические системы и их приложения: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. 02.00.04. – Алматы: ИХН МОН РК. 2008. – 138 с.

79 Сулейменов И.Э., Мун Г.А., Копишев Э.Е., Мартыненко О.В., Коньшин С.В. Нейрокомпьютеры на основе полиэлектролитов: перспективы и вызовы // Медный всадник - Казахстан. - 2007. - 1 (2). – С. 4-9.

80 Ilavsky M., Hrans J., Ulbrich K. Phase transition in swollen gels. The temperature collapse and mechanical behaviour of poly (N,N'-diethylacrylamide) networks in water // Polym.Bull. - 1982. - Vol. 7. - P. 107-113.

- 81 Machaeva E.E., Le Minh Thanh, Starodoubtsev S.G. , Khokhlov A.R. Thermoshrinking behavior of poly(vinylcaprolactam) gels in aqueous solution // *Macromol. Chem. Phys.* – 1996. - Vol. 197. - P. 1973-1982.
- 82 Mun G.A., Suleimenov I.E., Nurkeeva Z.S., Kudaibergenov S.E., Nam I.K., Kan V.A. Effect of the Structural Inhomogeneity of Polyelectrolyte Gels on Their Thermal Sensitivity // *Polymer Science, Ser. A.* – 1998. – Vol. 40, № 3. - P. 253-259.
- 83 Tanaka T. Phase transitions in gels and in single polymer // *Polymer.* - 1979. – Vol. 20. - P. 1404-1412.
- 84 Saito S., Konno M., Inomata H. Volume Phase Transition of N-Alkylacrylamide Gels. // *Adv. Polym. Sci.* – 1992. - Vol. 109. - P. 207-232.
- 85 Ben-Neim. *Hydrophobic Interactions.* – NY, 1980. - 542 p.
- 86 Ilavsky M. Phase transition in swollen gels. Effect of change concentration on the collapse and mechanical behaviour of polyacrylamide networks.// *Macromolecules.* – 1982. - Vol. 15, № 7. - P. 782-783.
- 87 Будтова Т.В., Бичуцкий Д.А., Куранов А.Л., Сулейменов И.Э. Реверсионное набухание гидрогеля в солях поливалентных металлов.// *Жур. прикл. хим.* - 1997. - Т. 70. - С. 511-514.
- 88 T. Budtova, I. Suleimenov Swelling behaviour of a polyelectrolyte network under load // *Polymer.* – 1997. - Vol. 38. - P. 5947 - 5951.
- 89 Vervoort S., “Behaviour of hydrogels swollen in polymer solutions under mechanical stress”, These pour obtenir le grade de Docteur de l’Ecole des Mines de Paris Spécialité «Science et génie des matériaux», Sophia-Antipolis, 2006.
- 90 Geissler E., Hecht A.-M., Horkay F., Zrinyi M., Compressional modulus of swollen polyacrylamidenetworks // *Macromolecules.* – 1988. - Vol. 21. – P. 2594-2599.
- 91 Horkay F., Zrinyi M., Studies on mechanical and swelling behaviour of polymer networks on the basis of the scaling concept. 6. Gels immersed in polymer solutions // *Macromol. Sci.-Phys., B.* – 1986. - Vol. 25, № 3, P. 307-334.
- 92 Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V., Joanny J.-F., Elastic modulus and equilibrium swelling of polyelectrolyte gels // *Macromolecules.* – 1996. - Vol. 29. - 398-406.
- 93 Doi M., Matsumoto M., Hirose Y. Deformation of Ionic Gels by Electric Fields // *Macromolecules.* – 1992. - Vol. 25. - P. 5504-5511.
- 94 Budtova T.V., Suleimenov I.E., Frenkel S.Ya. ElectrocINETICS of the contraction a polyelectrolyte hydrogel under constant electric field // *Polymer Gels and Networks.* – 1995. - Vol. 3. - P. 387-393.
- 95 Сулейменов И.Э., Кудайбергенов С.Е. и др. Влияние электрического тока на набухание полиамфолитных гидрогелей // *Высокомолекулярные соединения, серия А.* – 1998. – Т. 40, № 3. - С.478-482.
- 96 Suleimenov I., Pereladov I., Bekturov E. Theoretical description of polyelectrolyte hydrogel collapse in electric field // *Euroasian Chem. Tech. J.* – 2002. - № 4. - P. 243-247.
- 97 Mancini M., Moresi M., Rancin, R. Uniaxial compression and stress relaxation tests on alginate gels // *J. Food Text. Stud.* – 1999. - Vol. 30. – P. 639-657.

- 98 Gundogan N., Melekeslan D., Okay O., Rubber elasticity of poly(N-isopropylacrylamide) gels at various charge densities // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – P. 5616-5622.
- 99 Inci M.N., Erman B., Okay O., Durmaz S. Elastic behaviour of solution cross-linked poly(isobutylene) gels under large compression // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – P. 3771-3777.
- 100 Melekaslan D., Gundogan N., Okay O. Elasticity of poly(acrylamide) gel beads // *Polym. Bulletin*. – 2003. – Vol. 50. – P. 287-294.
- 101 Vervoort S., Budtova T. Evidence of shear-induced polymer release from a swollen gel particle // *Polym. Int.* – 2003. – Vol. 52. – P. 553-558.
- 102 Vervoort S., Patlazan S., Weyts J., Budtova T. Solvent release from highly swollen gels under compression // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 121-127.
- 103 Zanina A., Vilesov A., Budtova T. Shear-induced solvent release from gel particles: application to drug-delivery systems // *Int. J. Pharm.* – 2002. – Vol. 242. – P. 137-146.
- 104 Vervoort S., Budtova T. Shear-induced gel widening and solvent release in the vorticity direction // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2005. – Vol. 262. – P. 132-138.
- 105 Irie M. Stimuli-Responsive Poly (N-isopropylacrylamide) Photo- and Chemical-Induced Phase Transitions // *Adv. Polym. Sci.* – 1993. – Vol. 110. – P. 50-55
- 106 Suzuki A. Phase Transitions in Gels of Sub-Millimeter Size Induced by Interaction with Stimuli // *Adv. Polym. Sci.* – 1993. – Vol. 110. – P. 199-203.
- 107 Алексеев Б.В., Котельников В.А. Зондовый метод диагностики плазмы. - Москва: Энергоатомиздат, 1988.- 238 с.
- 108 В.И. Демидов, Н.Б. Колоколов, А.А. Кудрявцев. Зондовые методы в физике плазмы. - Москва: Энергоатомиздат, 1996. - 240с.
- 109 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Возможность использования зондовых методов для измерения абсолютных значений электродных потенциалов // *Химический журнал Казахстана*. – 2005. – №1. - С. 119-126.
- 110 Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э. Аналитическое описание формирования двойных электрических слоёв в неравновесном случае // *Вестник Павлодарского ГУ, сер. химико-биологическая*. – 2004. - №2. - С. 17-22.
- 111 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А., Сулейменов Э.Н. Теория аккумулятора электрической энергии на основе геля оксида ванадия-5 // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2006. - №1 (244). - С. 77-82.
- 112 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Электрические эффекты при набухании полиэлектролитных гидрогелей // *Известия НАН РК, сер. хим.* – 2006. - №2 (356). - С. 60-63.
- 113 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е. Генерация электрического тока в системе гель V2O5 – раствор NaOH // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2006. - №4 (247). - С. 70-73.

- 114 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Генерация электрического тока в системе полиэлектролитный гель-раствор // Известия НАН РК, сер. хим. – 2006. - №6 (360). - С.54-56.
- 115 Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э. Генерация электрического тока в реакциях с участием гидрогеля на основе оксида ванадия – 5 // Тезисы докл. международной научной школы-конференции молодых учёных «инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии». - Алматы, 6-7 сентября, 2006. - С. 62.
- 116 Budtova T.V., Bel'nikovich N.G., Suleimenov I.E., Frenkel S.Ya. Concentration redistribution of low molecular weight salt of metals in presence of strongly swelling polyelectrolyte hydrogels // Polymer. - 1993. – Vol. 34. - P. 5154-5156.
- 117 Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Перераспределение концентраций низкомолекулярных солей металлов в присутствии сильнонабухающих гидрогелей // Высокомолекулярные соединения. - 1992. - Т. 34, № 5. - С. 100-106.
- 118 Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Мартыненко О.В., Коньшин С.В., Мун Г.А. Нейрокомпьютеры на основе полиэлектролитов: перспективы и вызовы // Медный всадник - Казахстан. – 2007. - №1(2). - С. 4-9.
- 119 Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э., Мартыненко О.В., Коньшин С.В., Мун Г.А. Принципы работы принтера нового типа на основе полимерных гидрогелей // Медный всадник - Казахстан. – 2007. - №1(2). - С. 20-23.
- 120 Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive Amphiphilic Gels of Copolymers of Vinyl Ether of Ethylene Glycol // Polym.Adv.Technol. - 1999. – Vol. 10, № 3. - P. 151-156.
- 121 Nam I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., Nurkeeva Z.S. γ -Rays-induced synthesis of hydrogels of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior // Rad. Phys. Chem. – 2003. - Vol. 66. - P. 281-287.
- 122 Mun G.A., Nam I.K., Sarsengaliev R.R., Nurkeeva Z.S., Urkimbaeva P.I., Park K. Swelling behavior of amphiphilic hydrogels of copolymers of the vinyl ether of ethylene glycol and vinyl isobutyl ether, and their interaction with cationic surfactant // Colloid Polym Sci. – 2004. - Vol. 282. - P. 1111-1117.
- 123 Сулейменов И.Э., Переладов И.Ю., Сулейменов Э.Н. Количественная интерпретация аналога закона Фарадея, описывающего коллапс полиэлектролитных гидрогелей // Вестник КазГУ, сер. хим. - 2002. - № 1 (25). - С. 49-56.
- 124 Сулейменов И.Э., Переладов И.Ю., Сулейменов Э.Н., Бектуров Е.А. Коллапс полиэлектролитных гидрогелей: теория аналога закона Фарадея // Тезисы докл. научно-практической конференции «Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов», Алматы 26-27 сентября 2002 г, Вестник КазНУ, сер хим. – 2002. - № 3 (27). - С. 205-207.
- 125 Budtova T., Suleimenov I. Physical Principles of Polyelectrolyte Hydrogels Using for Water Purification // J. Appl. Polym. Sci. - 1995. - Vol. 57. - P. 1653-1659.

126 Переладов И.Ю. Физико-химические принципы специальной обработки вооружений и боевой техники на основе полиэлектролитных гидрогелей: дисс. канд. хим. наук. 02.00.04. – Алматы: КазНУ, 2004. – 135 с.

127 Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э. Теория возбуждения вращательного движения за счёт структурных преобразований в растворах полимеров // Тезисы докл. международной научной школы-конференции молодых учёных «инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии». - Алматы, 6-7 сентября, 2006. - С. 63.

128 Сулейменов И.Э., Омаров Ч.Т., Талтенов А.А., Искаков Р.М., Рева Ю.И., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Перспективы развития космической энергетики. – Павлодар: «Кереку», 2007. - 205 с.

129 Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Триггерные системы на основе полимерных гидрогелей как основа создания искусственных нейронных сетей // Мат. межд. конф. «Наноструктуры в полисахаридах: формирование структура, свойства, применение».- Ташкент, 8-9 октября 2008. - с.45-47.

130 Suleimenov I.E., Mun G.A. Artificial neural networks based on polymer hydrogels // Proc.6th International Symp. “Molecular order and mobility”. - StPeterburg, June 2-6, 2008. - O- 04

131 Suleimenov I.E., Mun G.A. Polyelectrolytes hydrogels as a base for development of artificial neural networks // Proc. 19th Polymer Networks Group meeting. - Larnaca, Cyprus, 22-26 June 2008. - La 38

132 Сулейменов И.Э., Мун Г.А., Проскура К.А., Семенякин Н.В. Новые разновидности принтеров на основе полимерных гидрогелей // Мат. межд. конф. «Наноструктуры в полисахаридах: формирование структура, свойства, применение». - Ташкент, 8-9 октября 2008 г. - с.116-119.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
1	Нанотехнология: сверхзадачи.....	7
2	Физико-химическая информатика как новое научное направление....	13
3	Эффект дистанционного взаимодействия гидрогелей.....	28
4	Средства для обеспечения работы нелинейного преобразователя искусственного нейрона.....	39
5	Предпосылки для создания средств считывания и записи информации в искусственную нейронную сеть на основе полимерных гидрогелей	45
5.1	Предпосылки для создания оптических средств записи информации в искусственную нейронную сеть на основе полиэлектrolитов.....	46
5.2	Вопросы создания электронных средств считывания информации из искусственной нейронной сети на основе полиэлектrolитов.....	53
6	Теория контактных взаимодействий гидрогелей и некоторые ее практические приложения	56
6.1	Возможная структура работ по выполнению программы создания нейрокомпьютера на основе полиэлектrolитов: формирование инновационного кластера.....	57
6.2	Сенсорные устройства и системы охранной сигнализации на основе полиэлектrolитов.....	60
6.3	Принцип работы телевизионного экрана на основе полиэлектrolитов и некоторые другие типы измерительных устройств.....	66
6.4	Особенности формирования диодных структур на границе противоположно заряженных гидрогелей.....	69
6.5	Теория контактных явлений на границе противоположно заряженных сеток.....	75
7	Теория эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей и некоторые ее практические приложения	90
7.1	Принципы действия простейших печатающих устройств на основе полиэлектrolитов.....	91
7.2	Печатающие устройства на основе эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей.....	99
7.3	Элементарная теория дистанционного взаимодействия гидрогелей.....	111
7.4	Обобщенное уравнение Пуассона-Больцмана; формирование монослоев при дистанционном взаимодействии.....	116
	Заключение	124
	Список использованных источников	126

Э.Е. КОПИШЕВ

**ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ
В НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Типография не несет ответственности за содержание

Тираж 100 экз.

Формат 60х84 1/16 Объем усл. 8, 5

Бумага офсетная Шрифт «Times New Roman»

Заказ № 15051

Отпечатано в типографии ЕНУ им. Л.Н.Гумилева

г. Астана, 010008, ул. Кажымукана, 13/1