

СТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ В СЛОЖНЫХ КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМАХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова, С.В., Кириленко Г.А.

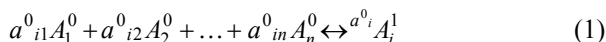
*Одесская государственная академия строительства и
архитектуры, г. Одесса, Украина*

Минеральные вяжущие материалы представляют собой сложные структурированные неравновесные дисперсные системы [1].

Одной из особенностей самоорганизации в структурированных системах является возможность реализации процессов, во многом подобных элементам абиогенеза [1,2]: образованию, конкурентному росту, отбору и консервации агрегатов частиц - кластеров. Учитывая представление о возможности иерархической, фракталоподобной структуре отдельных кластеров [3] (кластер из кластеров) и применяя методы, развитые при исследовании уравнений химических реакций, представляется возможным формализовать некоторые сложные процессы структурной самоорганизации.

Поскольку система кластеров является структурно-иерархической, частицы будем обозначать латинскими буквами, верхний индекс – номер иерархического уровня. Слева вверху при необходимости указывается число кластеров-частиц предыдущего иерархического уровня. Например, ${}^1A_i^0$ – исходные частицы, ${}^{13}A_i^1$ – кластеры первого порядка из 13 частиц, ${}^{13}A_i^2$ – кластеры второго порядка. Каждый из процессов рассматривается как химическая реакция.

1. Образование и разрушение кластеров задается уравнением (1),



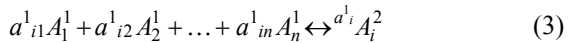
где a_{ij} – матричные стехиометрические коэффициенты, i – номер реакции $i=1, \dots, p$. Некоторые процессы лидируют, в этих случаях равновесие сильно смещено вправо благодаря явлению консервации, т.е. образованию механически устойчивых кластеров,

например таких, геометрия которых соответствует правильным многогранникам, и особенно, плотно упакованных. Их образование обратимо, но разрушение маловероятно. Для частиц двух сортов, например, при условии бимодального распределения по размерам, соответствующая реакция будет, например, такой (2):



где $\text{}^1B^0$ – кластерообразующая частица, $\text{}^1A_1^0$ – частицы-лиганды.

Следуя «правилу 12» [4], учтем, что преимущество получают реакции с $a^i_1 = 12$. Образование кластеров второго порядка запишется аналогично (3):



Для кластеров второго порядка правдоподобной является гипотеза «конструктор»: имеется фиксированный набор вариантов кластеров первого порядка, которые во многом эквивалентны и могут быть по-разному друг с другом связаны (Рис.1):

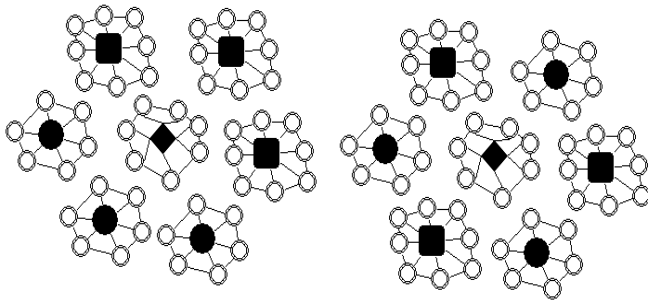


Рис.1.Кластеры-изомеры и гипотеза «конструктор».
Кластерообразующая частица изображена разной формы
для разных видов кластеров первого порядка.

Возможны также реакции между кластерами разных уровней, при этом образуются продукты незавершенной природы, содержащие долю исходных частиц, кластеров первого, второго и последующих порядков. Такого рода системы следует рассматривать как промежуточные продукты превращений (1-3). Факторы консервации для таких продуктов действуют в меньшей степени, они могут быть обнаружены в меньшей концентрации.

Зависимость доли частиц разного характера в модельной системе рассматриваемого вида при достижении стационарного состояния включают высокие максимумы (моды) для частиц с минимумом поверхностной энергией (A^0, A^1, A^2, \dots) и близкие к ним, локальные максимумы для частично стабилизированных промежуточных продуктов (рис.2).

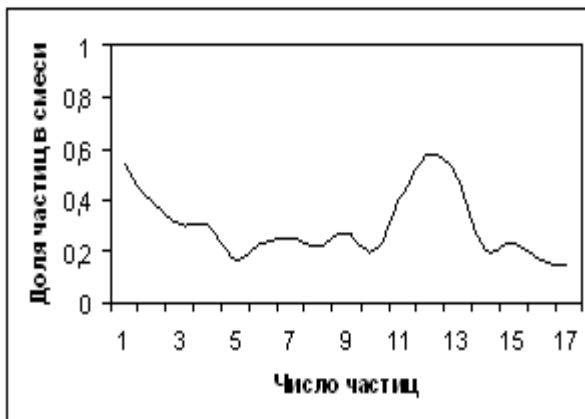


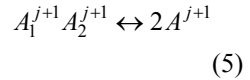
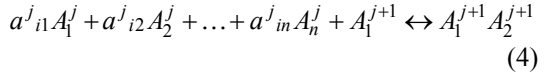
Рис.2. Качественный вид распределения кластеров по числу частиц.

2. Явления автокатализа и саморепликации

При исследовании кинетики образования кластерных частиц, а также результатов фиксации пространственной структуры в вязущих, можно выделить этап, на котором образование агрегатов происходит с самоускорением – автокаталитически. Качественно такой же эффект связан с действием добавок – ускорителей схватывания. Эффект самоускорения может быть описан несколькими способами, один из них – структурный с соответствующей кинетической моделью. Рассмотрим пример для кластеров A^1 . Его формирование из A^0 происходит как по уравнению (1), так и, с большей вероятностью, при связывании A^0 с помощью коагуляционных контактов с существующими A^1 , пространственная группировка A^0 , что обеспечивает выигрыш в энергии, образование $A_1^1 A_2^1$, его дальнейшее расщепление или эволюция в A^2 . Этот механизм аналогичен процессам

гетерогенного катализа. Пример такого процесса схематически отобран на рис.3.

Соответствующий физико-химический процесс может быть рассмотрен как двухстадийный (4,5):



Здесь (4) – процесс образования комплекса $A_1^{j+1}A_2^{j+1}$ и (5) – его разрушения, образующих совместно автокаталитический процесс. Вместо (5) возможно участие $A_1^{j+1}A_2^{j+1}$ в образовании A_1^{j+2} . Здесь приведена универсальная запись для перехода между разными иерархическими уровнями кластеров. В общем варианте продукт реакции (4) превращается в катализатор реакции (4) через несколько стадий.

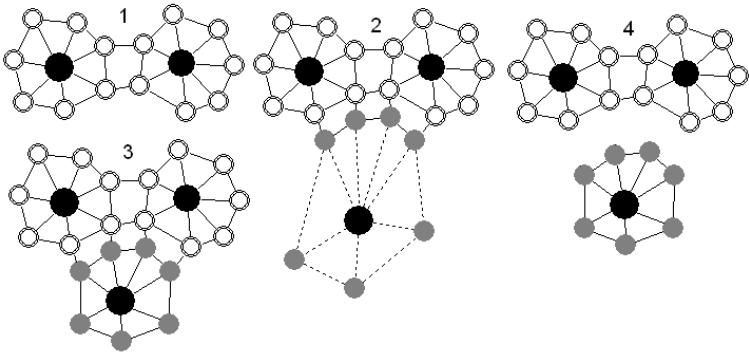
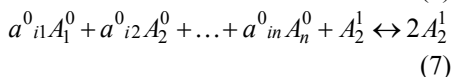
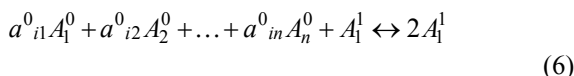


Рис.3 .Каталитическое образование нового кластера:

- 1 - агрегат из двух кластеров, служащий «матрицей», 2- пространственно сгруппированные адсорбированные на поверхности агрегата частицы облегчают образование нового кластера, 3-структурно-завершенная система из «матрицы» и нового кластера, 4-отщипление вновь образованного кластера

Саморепликация в данном случае – особый вариант автокатализа, при котором структура продукта идентична структуре катализатора, при разных структурах частиц-катализаторов преимущество получают соответствующие

различные продукты. Если исходно существуют несколько видов A_i^0 , то такой процесс возможен в среде малых кластеров A_i^1 (6,7):



Здесь уравнения саморепликации (6,7) записаны в одну стадию вместо двух в (4,5). Структура продукта определяется структурой катализатора.

Для рассмотренных выше сложных уравнений реакций удобно использовать краткую запись в виде диаграмм со следующими обозначениями (рис. 4)

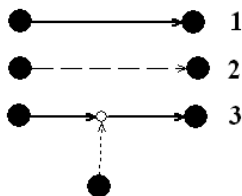


Рис. 4 Обозначения в диаграммах

1 – реакция, 2 – каталитическая реакция, 3 – последовательность реакций

Соединяя вершины друг с другом, получим схемы следующих процессов (рис.5):

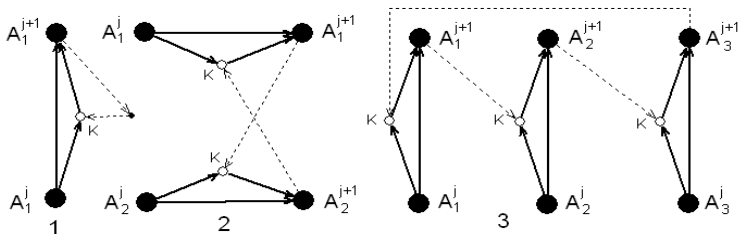


Рис. 5 Автокаталитические сети и циклы репликации кластеров.

Пунктирная стрелка – каталитическое воздействие, сплошная линия – реакция, К – каталитическое воздействие, вершины – реагенты и продукты, 1–автокаталитическое формирование кластеров, 2–

перекрестный автокатализ, 3-автокаталитический цикл образования кластеров

1. Автокаталитическое самовоспроизведение кластеров (рис.5,1).

Здесь учтена возможность реакции (4) и (6) с несколькими промежуточными стадиями.

2. Перекрестное самовоспроизведение (рис.5,2) и автокаталитические циклы (рис. 5,3).

Если набор исходных частиц одинаков и катализ малоселективен (обычный случай для рассматриваемой системы частиц), то наиболее вероятно образование «квазивидов» кластеров с внутренней кооперативностью [1]. На рис.7 (1,2) показано, что кластеры A_1^{j+1} и A_2^{j+1} образуют один квазивид, их формообразование кооперативно.

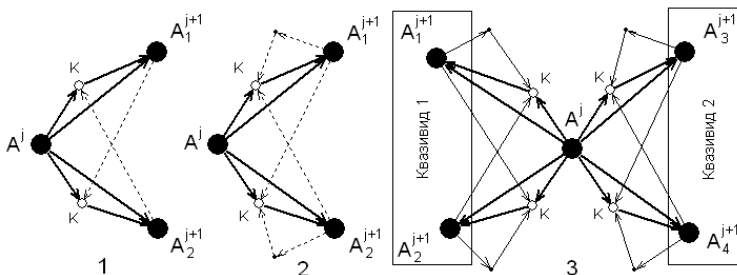


Рис.5 Образование квазивидов и саморепликация
1,2 – схемы образование квазивидов кластеров из одного и того же субстрата,
3 – явление саморепликации квазивидов кластеров

В схеме саморепликации на рис. 5, 3 продукт реакций является также и их катализатором, центральные пунктирные линии в диаграмме заменены на сплошные. Селективность процесса позволяет выделить несколько квазивидов, между которыми наблюдается конкуренция за субстрат, внутри квазивидов преобладает автокаталитическая кооперативность.

Все рассмотренные в виде уравнений реакций либо в диаграммной форме физико-химические процессы могут быть изучены на различных уровнях. Для них могут быть выписаны дифференциальные уравнения химической кинетики в согласии с законом действия масс. При дальнейшей их обработке возникают

системы «дарвиновского» типа, системы с отбором [2]. На следующем уровне моделирования необходимо учесть миграцию частиц и их пространственное распределение, например, с помощью методов диффузионной кинетики. Перспективными для рассматриваемых систем представляются методы случайных процессов гибели и размножения.

Вывод

Таким образом, при изучении процессов самоорганизации в минеральных вяжущих материалах является возможным, на наш взгляд, применять некоторые методы изучения биологических процессов и проводить соответствующие аналогии с природными органическими материалами, что указывает на единство и неразрывность органического и неорганического мира.

Summary

The article is devoted to the structural self-organization of complex cluster systems of mineral binders.

Литература

1. Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В. Процессы селекционной самоорганизации в структурированных системах минеральных вяжущих. Материалы международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в городском строительстве и хозяйстве». Одесса, 2012, с.69-72.
2. Эйген М., Шустер П. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул. М., «Мир», 1983, 270с.
3. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Суханов В.Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Одесса, 2010, 168с.
4. Белов Н.В. Взаимоотношения естественных и абстрактных (символических) систем. Опыт методологии кристаллографии. Сб.

Методология исследования развития сложных систем. Л., «Наука»,
1979. с. 166-189.