

Выровой В. Н., Гергеа А. Н. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

Рассмотрены вопросы, связанные с кластерной парадигмой в описании структуры вещества, проанализированы современные представления об агрегатных состояниях и структурных фазовых переходах в материалах. В рамках системного подхода рассмотрены процессы зарождения и формирования трещин в материале, а также возможности их описания с использованием представлений об аномальной перколяции и процессах самоорганизации.

За последние, примерно, три десятка лет представления о классификации структур вещества претерпели существенные изменения.

Традиционное понимание структуры, как известно, сводилось к определению характерного расположения молекул и типа симметрии, затем расширилось, и включало в себя изучение конфигурации полей, распределения электронной плотности, вида волновой функции и др. Современные представления о структуре существенно углубили её понимание, открыли новые возможности описания, во многом благодаря системному подходу к проблеме, а также – второму рождению представления о кластерах вещества.

Структура и кластеры. Несмотря на явный прогресс в понимании того, что есть структура, и сегодня не существует единого определения, которое позволило бы всесторонне описать интуитивно понятный термин.

Это напоминает ситуацию с определением фракталов: существует, как минимум, три определения, каждое существенно дополняет другие, но ни одно не даёт полного представления о феномене [1]. Это косвенно подтверждает представление о структуре как о фундаментальном понятии, неопределимом в законченных дефинициях, складывающемся из анализа списка свойств.

Упомянутый прогресс в понимании базируется на кластерной парадигме в описании структуры [2].

Возможно, впервые кластеры упоминаются у Р.Бойля как «группы, которые нелегко разделить на составляющие их части» [3]. В современную химию понятие кластера вошло в 60-х годах XX века: так называли объединения из конечного количества атомов металлов, удержи-

нающиеся в значительной степени внутренними связями [4]. Интерес к подобным структурам привёл к появлению нового научного направления – химии кластерных соединений, предметом изучения которого стали широко распространённые специфические объекты, имеющие «глубокие особенности строения» [5], своеобразные реакционные способности, характерные области применения. Был сделан вывод, что для каждого химического элемента можно получить молекулярные соединения, содержащие остов в виде цепей, циклов и т.п., образованных данным элементом [6], что химия кластерных соединений может рассматриваться как «органическая химия» неуглеродных элементов [5].

У материаловедов и физиков кластером принято называть систему конечного числа связанных атомов или молекул, либо группу малых частиц конечных размеров, имеющую определённые свойства: наличие фрактальной структуры, зависимость плотности от характерных размеров тела, возможность скачкообразного изменения физико-химических свойств при минимальном изменении числа составляющих частиц, т.е. наличия «магических» чисел, значительную величину отношения площади поверхности к объёму [1, 7-11]. Этим кластеры отличаются от «обычной» совокупности частиц, обладающих не менее замечательными, но иными свойствами.

Наличие структуры и достаточная степень взаимодействия частиц делает кластеры энергетически и информационно ёмкими, позволяет взять на себя роль «кирпичиков», реально образующих структуру тела.

Фрактальные кластеры являются основными структурообразующими элементами многих макроскопических систем, возникающих в различных физико-химических процессах и явлениях [12]. Эти макроскопические образования возникают, например, в растворе при образовании геля, на поверхности при образовании плёнок в процессе напыления их из струи, содержащей аэрозоли [6], в процессе формирования композиционных материалов [13], во многих иных процессах.

Состояния. Современная физика обращает наше внимание на примеры реализации структур, не укладывающихся в рамки представлений о существовании вещества только в четырёх фазах.

Рассмотрим газ, содержащий кластеры, которые включают в себя до сотен атомов или молекул. Такая система не является дисперсной, т.е. представляющей собой газ, в котором находятся макрочастицы. Действительно, кластеры не являются макрочастицами, так что рассматриваемую систему нельзя отнести ни к одному из известных состояний или их смеси [14].

По своим свойствам аэрогели занимают положение между газом и конденсированным телом и представляют собой новое физическое

состояние вещества [14]. Такие структуры обладают специфическим набором физико-химических свойств [15], привлекательных с точки зрения современных технологий – чрезвычайно низкой плотностью, развитой структурой пор и высокой удельной поверхностью.

Ещё одним примером такого рода является пористое вещество: если конденсированная составляющая занимает лишь малую часть объема пористого тела, его трудно рассматривать в рамках классических представлений о состоянии вещества. Разветвлённая система пор, существование которой приводит к обоснованному вопросу о том, в какой фазе находится вещество, с необходимостью поднимает вопросы о структурных фазовых переходах и возможности, точнее, необходимости, модификации представлений о кластерной структуре вещества.

Структурные фазовые переходы. Изменение концентрации фрактальных кластеров конечных размеров заметно модифицирует свойства материала. Рост концентрации приводит к катастрофическому изменению свойств в результате качественного скачка в эволюции кластерной системы: в материале возникает перколяционный кластер, характерные размеры которого сравнимы с размерами тела. Такой кластер, пронизывает всё физическое тело и провоцирует структурный (без изменения агрегатного состояния) фазовый переход, приводящий, в частности, к изменению симметрии тела и появлению в образце выделенного направления [8, 16-18].

Результаты фазового перехода II рода могут различаться в зависимости от структуры и перколяционных свойств, т.н., бесконечного кластера, занимающего промежуточное положение между микро- и макрообразованиями и, по сути, определяющего новое состояние вещества. Эти кластеры существенно изменяют процессы проводимости и массопереноса, определяют механическую прочность и коррозионную устойчивость, влияют на долговечность, приводят к аномальной диффузии, другим физико-химическим и механическим эффектам.

Перколяционный подход, позволяет со сходных позиций изучать диффузионный перенос и коррозию, кинетику химических реакций и деструкцию, передачу механических напряжений и осмос, и другие явления как происходящие в матрице бесконечного кластера. Интересно отметить, что бесконечные кластеры являются переносчиками и внешних воздействий, включая агрессивные, определяют, таким образом, взаимодействие материала с внешней средой.

Перколяционная теория даёт возможность пересмотреть представления о распространении фронта различных процессов переноса: они оказываются «рваными», т.к. распространяющиеся по разным частям

бесконечного кластера процессы удаляются от первоисточника на различные расстояния [19].

Что следует понимать под кластерами в таком рассмотрении? Прежде, чем ответить на этот вопрос, вернёмся к обсуждению структуры.

Системный взгляд. Понятие структуры является модельным [2]. Если рассматривать модель как систему качеств, то в процессе работы исследователь по своей воле, разумению и интуиции выделяет и затупивает различные проявления структуры, делая атрибутивными одни из них, пренебрегая другими.

При достижении определённого уровня понимания изучаемого явления, возникают факты, дискредитирующие первоначальную модель. Эффективное противодействие их деструктивному влиянию, противодействие плодотворное, остроумное, далеко не всегда легко исполнимое, заключается в том, что мешающие факторы должны быть включены в модель, стать её неотъемлемой частью, равноценным элементом [20].

В случае гетерогенных материалов можно отнести к структуре и особенности заполнения пространства молекулами и атомами, обусловленные их химической природой, и кластеры, со всем разнообразием их свойств, порождённых взаимодействием составляющих, а также, к примеру, внутренние границы раздела материала. Такое понимание роли внутренних границ делает их «равноправными» структурными элементами.

Тогда, анализируя физическую природу кластеров в материале, можно видеть, что структурными элементами кластеров могут быть ионы, молекулы, зёрна, макроскопические агрегаты, а также вполне можно рассматривать и кластеры трещин, пустот, внутренних границ раздела, кластеры фаз и т.п., пусть только они отвечают определённым условиям, позволяющим называться кластерами.

Существенным для выделения кластерной системы является масштаб, в котором изучается явление, и те свойства материала, которые нас интересуют [21, 22]. В зависимости от масштаба можно рассматривать гранулу и как часть бесконечного кластера некоторой фазы, распространённой по всему образцу, и, в другом масштабе, как бесконечный кластер, состоящий, например, из полиминеральных зёрен. Примеры можно множить: трещина в зависимости от масштаба рассмотрения – либо часть макротрещины, либо объединение микротрещин, что, кстати, естественным образом вводит представление об иерархии кластеров.

Трещины: самоорганизация. Одним из приложений теории самоорганизации может быть исследование процессов трещинообразования

в материалах. Такой подход, выделяя трещину в самостоятельный объект анализа, «рассматривает её не только как источник концентрации напряжений, но и как внутреннюю поверхность раздела, которая вызывает изменение свойств материала в малых объёмах, на которой проявляются все деформационные процессы, протекающие как в период становления, так и во время эксплуатации» [23]. Следовательно, наличие трещин атрибутивно для всех этапов существования материала, начиная с момента появления.

Перераспределяя деформации в материале под действием внешних и внутренних факторов, трещины эволюционируют сами, ветвясь, соединяясь, продолжая рост, изменяя характерные размеры, осваивая новые масштабы, тем самым, модифицируя материал. И в этом смысле, согласно определению из [24], представляют собой самоорганизующуюся систему, зарождающуюся и исчезающую, в которой возможны структурные фазовые переходы, что позволяет рассматривать их как кластеры и делает объектом изучения перколяционной теории [25, 26].

Трещины: аномальная перколяция. Устойчивый интерес к перколяционным явлениям легко объясняется очевидной важностью изучения критических явлений: вблизи точки фазового перехода, благодаря большим размерам кластеров, геометрия системы фактически не зависит от вещества, а обладает универсальными свойствами, присущими системам различной природы [16-18].

Существуют различные способы классификации перколяционных кластеров. Можно характеризовать их долей объёма, который они занимают в материале. Например, при рассмотрении перколяционного кластера, образованного гранулами, или кластера пустот в материале, с необходимостью изучаются достаточно массивные образования, а сеть трещин можно рассматривать как перколяционные кластеры с пренебрежимо малым объёмом [9, 22, 26, 27].

Два класса перколяционных задач – с обычным и с заниженным перколяционным порогом, – позволяя рассчитать несколько десятков величин, характеризующих кластеры, показывают разительное отличие в свойствах структуры материала.

Это хорошо видно, в частности, на технологических трещинах, возникающих и развивающихся в период переработки материала. Именно они во многом определяют общую повреждённость конструкции, и направленное воздействие на них, на образованную ими кластерную систему, позволяет модифицировать и прогнозировать функционирование и деградацию материала [22].

Заключение. Возможно, рассмотренный подход позволит материалам избежать сковывающего воздействия традиционных представлений, обратит внимание на допустимость варьирования (оставаясь в рамках корректности использования) понятия структуры в зависимости от поставленных задач, а также на возможность произвольного, определяемого опытом и вкусом, выделения в материале адекватной, соответствующей задаче кластерной системы.

Литература

1. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы – М.: ИКИ, 2002. – 656 с.
2. Герега А. Н., Выровой В.Н. Кластеры как структурообразующий фактор. //Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури – 2006. – № 23 – С. 27-33.
3. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. – Ижевск: НИЦ «РХД», 2001. – 256 с.
4. Коттон Ф.А. Соединения из переходных металлов, содержащие группировки из атомов металла. // Успехи химии. – 1967. – Т. 36, вып. 10. – С. 1799-1809.
5. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. – М.: Наука, 1987. – 263 с.
6. Губин С.П. Химия кластерных соединений – новое научное направление. //Вестник АН СССР. – 1984. – №1. – С. 55-59.
7. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры. // УФН. – 1986. – Т. 149, вып.2. – С. 177-200.
8. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
9. Герега А. Н., Выровой В.Н. Иерархия процессов кластерообразования. //Строительные материалы. Наука. – 2006. – №8. – С. 2-3.
10. Смирнов Б.М. Свойства фрактального агрегата. //УФН – 1989. – Т.157, вып. 2. – С. 357- 360.
11. Смирнов Б.М. Процессы в плазме и газах с участием кластеров. //УФН – 1997. – Т. 167, вып. 11. – С. 1169 - 1200.
12. Фракталы в физике (под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти) – М.: Мир, 1988 – 670 с.
13. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. – Киев: Будивельник, 1991. – 137 с.
14. Лушников А.А., Негин А.Е., Пахомов А.В., Смирнов Б.М. Аэрогельные структуры в газе. // УФН. – 1991. – Т. 161, вып. 2. – С. 113-123.
15. Смирнов Б.М. Аэрогели. // УФН. – 1987. – Т. 152, вып. 1. – С. 133-157.
16. Соколов И.М. Размерности и другие критические показатели в теории протекания. // УФН. – 1986. – Т. 150, вып. 2. – С. 221-255.
17. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка – М.: Мир, 1982 – 176 с.
18. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников – М.: Наука, 1979. – 416 с.
19. Войтович Д., Герега А.Н., Муссави Х., Мазур В.А. Распространение локальных криовоздействий во фрактальных моделях биологических объ-

- ектов. //Холодильная техника и технология. – 1998. – №2. – С.34-39.
20. Уёмов А.И. Вещи, свойства, отношения. – М.: Наука, 1963. – 184 с.
21. Вознесенский В. А., Выровой В. Н., Керш В. Я. и др. Современные методы оптимизации композиционных материалов. – Киев: Будівельник, 1983. – 144 с.
22. Дорофеев В. С., Выровой В. Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса, 1998. – 165 с.
23. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семёнова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса, 2004. – 168 с.
24. Хакен Г. Информация и самоорганизация – М.: Мир, 1991 – 240 с.
25. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
26. Trugman S.A., Weinrib A. Percolation with a threshold at zero: a new universality class. // Physical Review B. – 1985 – V. 31, num. 5. – P. 2974-2980.
27. Герега А.Н., Выровой В.Н. Управление свойствами композиционных материалов. Перколяционный подход. //Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2005. – № 20 – С. 56-61.