

## КЛАСТЕРЫ КАК СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЙ ФАКТОР

**А.Н. Гергега** (*Одесская государственная академия холода*),

**В.Н. Выровой** (*Одесская государственная академия архитектуры и строительства*)

### **Рассмотрены теоретические аспекты роли кластеров в формировании структуры материалов**

Так устроен наш мозг, наша культура и наука, что нам хочется искать правду об этом мире в альтернативных подходах, противоположных взглядах и взаимоисключающих теориях.

Показательный пример этой тенденции – дискуссии о природе света и сами теории, меняющиеся от корпускулярных воззрений И. Ньютона до волновых представлений Дж. Максвелла и М. Фарадея, до атомистических взглядов Х. Лоренца и квантового видения М. Планка, вплоть до появления представлений о корпускулярно-волновом дуализме, прояснившем, в частности, что свет – ни волна и ни частица, и в очередной раз продемонстрировавшем, что правда – не в крайностях.

Похожее происходило с представлениями о строении вещества: атомы Левкиппа и Демокрита и атомы Эпикура в Древнем мире, идея неисчерпаемости и структурированности атома Б. Паскаля, континуальный подход О. Коши и структурированное вещество Л. Навье в Новое время, современные феноменологические и микроскопические теории.

Известно, что человеческое восприятие модельно, что, взаимодействуя с окружающим миром, мы непрерывно используем и строим модели предметов и событий, людей и явлений, наконец, самих себя. Модельными являются и представление о сплошной среде, и понятие структуры.

Многообразие задач, стоящих перед материаловедами, провоцирует появление большого количества динамических и статистических, глобальных и локальных, феноменологических и микроскопических и других типов моделей, широко использующих представления о сплошной и структурированной среде. Геометрической, физической или химической является модель, определяется тем, что выходит на первый план: пространственное ли расположение элементов, их химическая природа или форма электронных облаков, но сама постановка задачи остаётся модельной.

Континуальный подход начинался с предположения, что «несмотря на малые размеры, приписываемые измерениям элемента, можно всегда предположить, что он содержит довольно значительное число молекул, чтобы взаимно компенсировать за их счёт беспорядочность индивидуальных перемещений» [1]. Оно легло в основание метамодеи, представляющей вещество как сплошную среду.

Этот подход внёс огромный вклад в описание природы, на его основе разработаны многочисленные инженерные методы расчётов. Он, по-прежнему, остаётся одним из возможных, пусть в чём-то уже исчерпавшим себя и имеющим существенный недостаток – отсутствие ответа на вопрос о причинах. Сейчас это делает необходимым переход к структурным представлениям.

Судя по всему, термин «структура» относится к основополагающим понятиям таким, как число или заряд, для описания которых не существует законченных дефиниций и которые определяются списком свойств. Это затрагивает интересный вопрос о сложившейся парадигме классификации структур.

Структуру вещества принято характеризовать пространственным расположением, их так и называют, структурных элементов, определением его качественного состава, типом симметрии, распределением связующего или электронной плотности и другими. Такой подход, по своей сути, также является модельным: исследователь по своему разумению или интуиции выделяет и затушевывает различные свойства вещества, делая атрибутивными одни из них и пренебрегая другими. Например, в кристаллических твёрдых телах выделяют четыре типа взаимодействия, но в каждом обобщены десятки различных взаимодействий. Действительно, кристаллы, например, хлористого натрия и окиси магния, в которых формально реализуется один тип взаимодействия, разительно отличаются своими характеристиками: разные константы взаимодействия, размеры элементарной ячейки, различное распределение электронной плотности, разная эффективная валентность. Кроме того, «кристалл, например, каменной соли нельзя полагать просто набором индивидуальных молекул NaCl, правильней считать весь кристалл гигантской молекулой, в которой данный ион испытывает значительное воздействие со стороны всех остальных ионов» [2]. Это соображение усугубило различия между кристаллами с однотипным взаимодействием и было одной из предпосылок появления представления о кластерах. Такой подход создал ещё одну возможность количественной оценки свойств на промежуточных масштабах.

Термин «кластер» настолько многозначный, что может быть занесен в «Книгу рекордов Гиннесса»: этим понятием пользуются не

только физики и химики, но и, например, лингвисты и энтомологи, психологи и археологи, а область естественнонаучных и научно-технических исследований кластеров простирается биохимии до физики твёрдого тела, от молекулярной биологии до материаловедения.

Возможно, впервые кластеры упоминаются в изданной в 1661 году книге Роберта Бойля «Химик-скептик» как «группы, которые нелегко разделить на составляющие их части» [3]. В современную химию понятие кластера вошло лишь в 60-х годах XX века: так называли объединения из конечного количества атомов металлов, удерживающиеся 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 выяснена глубокая аналогия между кластерными соединениями металлов и каркасными соединениями неметаллов. Это позволило сделать 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. Кластеры обладают фрактальной структурой, их плотность перестаёт быть интенсивной характеристикой, они могут скачкообразно изменять физико-химические свойства при минимальном изменении числа составляющих частиц («магические» числа), имеют значительную величину отношения площади поверхности к объёму [7-12]. Этим кластеры отличаются от «обычной» совокупности частиц, образующих некую группу с не менее замечательными, но иными свойствами. При этом и те, и другие могут быть или микроскопическими образованиями, или объектами промежуточной асимптотики, или макроскопическими телами, причём распространённость фрактальных кластеров отнюдь не меньше, а, возможно, и больше.

Как молекулы характеризуют вещество, элементарные ячейки кристаллов – структуру, так и кластеры (в значительно большей степени, чем группы частиц) несут информацию о физическом, химическом и геометрическом строении тела на другом, мезоскопическом, уровне. Наличие структуры и интенсивность взаимодействия в кластерах де-

дает их энергетически и информационно ёмкими. Образованные вследствие процессов самоорганизации, не являясь искусственными образованиями, придуманными в рамках каких-либо представлений, именно они берут на себя роль «кирпичиков», реально образующих структуру тела.

Характер физико-химических процессов образования фрактального кластера определяет его морфологию и свойства. Особые физические свойства кластеров во всех асимптотиках представляют значительный научный и прикладной интерес. Безусловно, эти свойства являются промежуточными между свойствами отдельных частиц и твёрдого тела любой структуры – кристаллического, аморфного или композита. Однако вопрос о том, на каком этапе агрегирования начинают проявляться кластерные свойства и когда возникают свойства физического тела, требует специального рассмотрения [13, 14].

Фрактальные кластеры являются основными структурообразующими элементами многих макроскопических систем, возникающих в различных физико-химических процессах и явлениях [15]. Макроскопический кластер может быть собран из отдельных твердых частиц, соединение которых происходит по определенному закону. Такие агрегаты возникают, например, в растворе при образовании геля, кластера, состоящего из соединенных частиц – зелей; при образовании подобных систем в дымах и туманах при релаксации металлического пара, при образовании пленок на поверхности в процессе напыления их из струи, содержащей аэрозоли [6].

По своим свойствам аэрогели занимают положение между газом и конденсированным телом и представляют собой новое физическое состояние вещества [16]. Такие структуры обладают специфическим набором физико-химических свойств [17], привлекательных с точки зрения прикладного использования в современных технологиях – чрезвычайно низкой плотностью, развитой структурой пор и высокой удельной поверхностью.

В связи с необходимостью изучения самых ранних стадий зарождения и роста кластеров [10], и трудностями, с которыми сталкиваются экспериментаторы в своей работе [19], большие надежды возлагаются на теоретические исследования, в том числе, имитационное и статистическое моделирование. В [13] отмечается, что, «по-видимому, наиболее надёжные предсказания свойств таких систем пока дают только машинные расчёты, проведённые, в частности, методом Монте-Карло».

В [18] предложена имитационная статистическая модель образования кластеров твёрдой фазы потока, позволяющая исследовать изучать

структуру, свойства и габитус модельных агрегатов, влияние на их характеристики начальных условий и внешних факторов, параметров хаотического потока и особенностей конструкции, в которой происходит движение. В модели последовательно устранены недостатки, характерные для работ такого типа.

Качественный скачок в эволюции кластера – образование перколяционной системы, т.е., кластера, характерные размеры которого сравнимы с размерами тела, кластера, пронизывающего всё физическое тело и провоцирующего структурный фазовый переход без изменения агрегатного состояния, сводящийся к появлению в образце выделенного направления и, следовательно, к изменению симметрии тела [9, 22-24]. Перколяционная теория позволяет прогнозировать рост и трансформацию кластеров, даёт методы количественной оценки их свойств.

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.

В заключение, ещё одна причина, что столь разные объекты называются кластерами, что есть общность между простой структурой малых и сложной структурой больших кластеров твёрдой фазы в жидкости или газе, между конечными и бесконечными кластерами в кристалле. Эта причина – схожесть (при всём различии) механизма генезиса, эта причина – в самоорганизации системы.

Систему называют самоорганизующейся, если она «без специфического воздействия извне обретает какую-то пространственную, временную или функциональную структуру. Под специфическим понимается воздействие, которое навязывает системе структуру или взаимодействие» [25]. Это определение придаёт ещё один аспект термину «структура»: в результате самоорганизации образуется система, что невозможно без возникновения структуры.

Одним из приложений теории самоорганизации может быть исследование процессов трещинообразования в материалах. Такой подход, как и континуальный, выделяет трещину в самостоятельный объект анализа, но в отличие от него «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» [26]. Следовательно, с этой точки зрения, 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 [25], 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.

#### Литература

1. Сен-Венан Б. Мемуар о кручении призм. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 518 с.
2. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твёрдого тела. – М.: Мир, 1969. – 560 с.
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. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы – М.: ИКИ – 2002 г – 656 с.
8. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры. // УФН. – 1986. – Т. 149, вып.2. – С. 177-200.
9. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир – 1991 г. – 254 с.
10. Гергега А.Н., Выровой В.Н. Иерархия процессов кластерообразования. // Строительные материалы. Наука. – 2006 г. – №8. – С. 2-3.
11. Смирнов Б.М. Свойства фрактального агрегата. // УФН – 1989 г. – Т.157, вып. 2. – С. 357- 360.
12. Смирнов Б.М. Процессы в плазме и газах с участием кластеров. //УФН – 1997 г. – Т. 167, вып. 11. – С. 1169 - 1200.
13. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 369 с.
14. Stace T. How small is a solid? // Nature. – 1988 y. – V. 331– P.116-117.
15. Фракталы в физике (под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти) – М.: Мир, 1988 – 670 с.
16. Лушнипов А.А. и др. Аэрогельные структуры в газе. // УФН. – 1991 г. – Т. 161, вып. 2. – С. 113-123.
17. Смирнов Б.М. Аэрогели. // УФН. – 1987 г. – Т. 152, вып. 1. – С. 133-157.

18. Асланов А. М., Ботнар К. В., Гергега А. Н. Компьютерная модель пылевого потока в цилиндрическом канале. // В печати.
19. Михайлов Е.Ф., Власенко С.С. Образование фрактальных структур в газовой фазе. // УФН. – 1995 г. – Т. 165, вып. 3. – С. 263-283.
20. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса, 1998. – 165 с.
21. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости. – Киев, «Будівельник», 1991. – 145 с.
22. Соколов И.М. Размерности и другие критические показатели в теории протекания. // УФН. – 1986 г. – Т. 150, вып. 2. – С. 221-255.
23. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка – М.: Мир, 1982 – 176 с.
24. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников – М.: Наука, 1979 – 416 с.
25. Хакен Г. Информация и самоорганизация – М.: Мир, 1991 – 240 с.
26. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семёнова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса, 2004. – 168 с.