

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.182

И. И. ЛИШТВАН, Б. А. БОГАТОВ, М. И. КУЛАК

ФРАКТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКОХИМИИ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Установление взаимосвязей между процессами структурообразования и свойствами структур, а также поиск методов и форм их представления в виде определенных закономерностей занимают одно из центральных мест в исследованиях по физической химии дисперсных систем. Анализ генезиса данного научного направления показывает, что на всех этапах его развития энергетика процессов имела преимущество по сравнению с геометрией. Интенсивное развитие энергетических представлений позволило тщательно изучить влияние поверхностных сил на процессы структурообразования и свойства дисперсных систем, а также способствовало формированию теории поверхностных сил в виде самостоятельного фундаментального научного направления [1].

Несмотря на то что геометрическим представлениям о структурах все это время уделялось значительно меньше внимания, они неявно присутствовали уже при рассмотрении самых простых в этом плане периодических коллоидных структур [2]. Однако в [2] отмечалось и то, что строгая периодичность даже для монодисперсных систем является предельным, идеальным случаем. Реально периодичность присуща отдельным блокам, доменам, включающим различные дефекты. Еще более сложную структуру имеют природные дисперсные системы [3].

Представления о структуре тесно связаны с методами описания процессов коагуляции или в более общем случае агрегирования, а также устойчивости дисперсных систем. Существующие в настоящее время методы исходят из рассмотрения по сути парных взаимодействий между дисперсными частицами [1, 4]. Вместе с тем уже в [2] подчеркивалась необходимость и важность учета кооперативных эффектов в процессах коллективного взаимодействия в дисперсных системах. Там же указывалось и на проблематичность построения такого подхода.

Попытки учета коллективных взаимодействий путем использования методов статистической физики [5, 6] наталкиваются на технические трудности, связанные с большой размерностью задачи. В результате практически удается получить асимптотические решения кинетического уравнения коагуляции для некоторых частных модельных условий. Использование численных методов и ЭВМ также не позволяет пока существенно продвинуться в направлении решения реальных задач [5].

Применение к дисперсным системам развитых школой И. Пригожина методов термодинамики неравновесных процессов, в частности синергетики [7], оказывается полезным в ряде случаев для качественного объяснения процессов образования диссипативных структур, но они опять-таки являются периодическими.

Использование фундаментального представления о парности взаимодействий и вытекающего из него по сути представления об их аддитивности накладывает отпечаток и на классификацию дисперсных

структур. В результате она затрагивает только типы контактов частиц (коагуляционные, точечные или переходные, фазовые) [8], но не дает представлений о структуре в целом. Таким образом, данный подход в принципе не может служить теоретической базой для создания единой методологии построения классификации дисперсных структур. Поэтому при построении классификации структур в природных дисперсных системах, например коагуляционных глинистых структур, приходится прибегать к использованию представлений о морфологических типах [3]. Еще более сложные проблемы возникают при построении классификации структур в системах с более широким спектром процессов структурообразования, что характерно, в частности, для торфяных систем [9].

При всей разнохарактерности на первый взгляд обсуждаемой группы проблем физикохимии дисперсных систем общим для них является то, что при поиске новых возможностей их решения потребовалось привлечь в области геометрии структур идею, адекватную по глубине теории поверхностных сил. В качестве таковой использована теория фракталов [10, 11], которая исходит из принципиально иных представлений об организации физического пространства, чем классическая евклидова геометрия. В данной работе в рамках очерченного круга проблем рассматриваются проявления фрактальности в структуре и свойствах дисперсных систем и материалов.

Рассмотрим структуру дисперсных систем. Как уже отмечалось, большинство реальных дисперсных систем и материалов имеют неупорядоченную структуру, однако необходимо доказать, что они принадлежат к классу фракталов. Доказательства такого рода строятся на основе определения и анализа фрактальной размерности их структуры. Необходимо отметить, что определение фрактальной размерности структур, особенно в реальных системах и материалах, представляет собой самостоятельную и довольно непростую задачу. Ее решение является ключевой проблемой и фактически открывает вход в теорию, поскольку размерность является одним из основных параметров теории фракталов.

Основное определяющее соотношение для фрактального кластера связывает его радиус R с количеством частиц N и имеет вид [11]

$$N = (R/a)^D, \quad (1)$$

где a — размер (радиус) частицы; D — фрактальная размерность кластера.

Дробное значение D является указанием на фрактальный характер структуры. При всей простоте выражения (1) использование его непосредственно для определения фрактальной размерности сопряжено с необходимостью проведения кропотливых и прецизионных измерений методами микроскопии. Методика измерений при этом состоит в последовательном выделении частей объема кластера и подсчете количества содержащихся в них частиц. Поскольку кластер обладает самоподобием, то (1) справедливо для любой доли его объема. Практическая трудность состоит в подсчете частиц для трехмерных объектов, так как они не обладают оптической прозрачностью. Для того чтобы обойти эти сложности, используются различные косвенные методы измерения, однако они неизбежно приводят к потере части информации, поскольку для интерпретации результатов приходится привлекать модельные представления о структуре системы.

Более точный способ прямого определения фрактальной размерности основывается на измерении законов распределения агрегатов (кластеров) по размерам и массам [12]. Он основан на том, что в большинстве своем реальные дисперсные системы, особенно природного происхождения, являются полифракционными. Если перестроить в ло-

гарифмическом масштабе законы распределения агрегатов таких систем по размерам, то они просто и с достаточной степенью точности аппроксимируются степенными зависимостями типа

$$n_r \sim R^{-\alpha}. \quad (2)$$

В работе [13] показано, что при различных механизмах агрегации фрактальных кластеров распределение кластеров из s частиц имеет следующий вид:

$$n_s \sim s^{-\tau}, \quad (3)$$

где $\tau = 1 - 1/d + d/D$, d — топологическая размерность физического пространства. Используя (1), в законе распределения (3) нужно сделать замену переменной, поскольку при изучении дисперсности методами электронной микроскопии определяется распределение числа агрегатов по размерам, а не по числу структурных элементов. Сопоставив результат с (2), получим формулу для определения фрактальной размерности

$$D = d(1 + d + \alpha). \quad (4)$$

При исследовании дисперсности седиментометрическими методами вместо (3) измеряется распределение масс агрегатов определенных фракций по размерам. Используя аналогичную процедуру, можно получить следующее выражение для фрактальной размерности в данном методе анализа дисперсности:

$$D = d(1 + \alpha). \quad (5)$$

Выражение (5) было использовано в [12] для определения фрактальной размерности структур скелетов агрегатов торфяных систем. Поскольку основу торфа составляют твердые целлюлозные высокополимеры и продукты их распада, то с физико-химической точки зрения торф относится к классу сложных многокомпонентных полифракционных полукolloидно-высокомолекулярных систем природного происхождения [9]. Анализ фрактальной размерности для всех типов, групп и видов торфа показал, что она достаточно адекватно отражает зависимость структуры торфяных систем от физико-химических и морфологических параметров и характеристик.

Высокая информативность фрактальной размерности при описании структуры торфяных систем послужила основанием для рассмотрения с точки зрения теории фракталов принципов построения классификации торфа. Объективные трудности построения основанной на количественных признаках классификации торфяных систем состоят в том, что процессы морфологической и химической деструкции, протекающие при торфообразовании, не совпадают, свойства одного и того же ботанического вида торфа изменяются в широких пределах, поэтому законы их распределения перекрываются.

Использование фрактальной размерности в качестве показателя, однозначно характеризующего геометрию структуры и содержания катионов Ca^{2+} , которые регулируют реакционную способность среды и процессы структурообразования, позволило ликвидировать перекрытие и однозначно с помощью двух параметров классифицировать торфяные системы.

Одним из способов определения фрактальной размерности дисперсных систем могут служить методы неразрушающего контроля, в частности ионизационные. Несомненным достоинством использования ионизирующих излучений является возможность исследовать структуру системы или материала в естественном, ненарушенном состоянии, что важно для природных систем, поскольку воссоздать условия возникновения структур часто бывает очень сложно. Суть такого подхода со-

стоит в том, чтобы выразить коэффициент ослабления излучения через структурные параметры, желательно непосредственно через фрактальную размерность. В работе [14] он был использован для определения фрактальной размерности макрофибрилл целлюлозы по данным о рассеянии гамма-излучения древесиной.

Теория фракталов позволяет с единых позиций решить задачу описания всей иерархии структурных уровней в сложных материалах. Так, в [14] показано, что фрактальный характер структур прослеживается, начиная с макро- и надмолекулярного уровня (конформация макромолекул целлюлозы и надмолекулярная структура лигнина), далее имеет место на ультра- и микроструктурном уровнях (внутренняя структура макрофибрилл целлюлозы и их распределение в клеточной стенке), а также на макроуровне — распределение плотности в пределах годичного слоя. Фрактальную структуру имеют также древесно-полимерные композиты на основе диспергированной древесины [15].

Известны фрактальные структуры, образованные ультрадисперсными металлическими частицами и коллоидными металлами [11]. Поскольку химические кластеры [16] занимают промежуточное положение между моно- и биядерными соединениями металлов и ультрадисперсными частицами, теория фракталов позволяет проследить, насколько глубоко распространяется принцип самоподобия структур и в какой мере он универсален.

В [17] на основе вычисления закона распределения плотности в химических кластерах и сопоставления его с известным аналогичным законом для фрактальных кластеров

$$\rho = \rho_0 (r^{D-d}), \quad (6)$$

где r — безразмерное текущее расстояние, выраженное в долях радиуса частиц, ρ_0 — плотность частиц кластеров, определялась фрактальная размерность химических кластеров. В результате вычислений для молекулярных кластерных соединений типа $\text{Pt}_3(\text{SO}_2)_3(\text{PPh}_3)_3$, имеющих остов в виде металлоцепей, получено значение $D=1,12$. Результаты счета подтверждают количественно определяющее влияние характера координации лигандов на устойчивость химических кластеров.

Разработанные методы описания структуры фрактальных кластеров и основных процессов их агрегации могут быть использованы для построения теории структурно-механических свойств дисперсных систем как основы их физико-химической механики. Ключевой характеристикой теорий такого рода являются модули упругости, поскольку они определяют не только жесткость и деформативность дисперсных систем и материалов, но также их вязко- и термоупругое поведение, прочность и твердость. Существующие асимптотические оценки поведения модулей упругости в области перколяционных фазовых переходов [18] мало пригодны для конкретных расчетов напряженных состояний при различных видах нагружений.

При построении распределения модулей упругости в кластерах будем считать, что их скелет выполняет роль матрицы композита, а полости (поры) являются включениями (наполнителем). Упругие характеристики таких включений равны нулю, и в рамках самосогласованного подхода объемный K и сдвиговой G модули материала будут определяться следующими соотношениями:

$$K = 4kg(1 - n)/(3kn + 4g), \quad (7)$$

$$G = g[9k + 8g - 2n(7k + 9g)]/[9k + 8g + n(k + 2g)], \quad (8)$$

где k и g — объемный и сдвиговой модули материала частиц кластеров; n — объемная доля пор.

Особенность самосогласованного подхода состоит в том, что выражения (7) и (8) определяют эффективные свойства системы при условии,

что объемная доля включений мала: $n < 0,1$. Распределение плотности в кластерах представлено законом (6). Учитывая, что $n = 1 - \rho$, условие малости n можно выполнить, используя специальную процедуру.

Выделим в кластере в зоне максимума плотности некоторый объем, содержащий малую объемную долю пор n . По формулам (7) и (8) определим его эффективные характеристики K_1 , G_1 и увеличим размер выбранного объема. Если считать, что материал в этом объеме обладает такими же эффективными характеристиками, как и в меньшем объеме, то по отношению к реальным свойствам материала они будут завышенными — при увеличении объема пористость растет. Поэтому для расчета реальных свойств материала нужно учитывать количество пор, равное разности долей пор для второго n_2 и первого n_1 объемов:

$$\Delta n_2 = n_2 - n_1. \quad (9)$$

Используя (7) — (9), получим следующие выражения для вычисления модулей упругости на втором шаге:

$$K_2 = 4K_1G_1(1 - \Delta n_2)/(3K_1\Delta n_2 + 4G_1), \quad (10)$$

$$G_2 = G_1[9K_1 + 8G_1 - 2\Delta n_2(7K_1 + 9G_1)]/[9K_1 + 8G_1 + \Delta n_2(K_1 + 2G_1)]. \quad (11)$$

Аналогичным образом выполняются и все последующие шаги. Так, для некоторого произвольного $i+1$ -го шага выражения (10) и (11) будут выглядеть следующим образом:

$$K_{i+1} = 4K_iG_i(1 - \Delta n_{i+1})/(3K_i\Delta n_{i+1} + 4G_i), \quad (12)$$

$$G_{i+1} = G_i[9K_i + 8G_i - 2\Delta n_{i+1}(7K_i + 9G_i)]/[9K_i + 8G_i + \Delta n_{i+1}(K_i + 2G_i)]. \quad (13)$$

Вычисления заканчиваются после исчерпания всего объема кластера радиусом R .

Результаты вычислений распределения объемных и сдвиговых модулей упругости в кластерах представлены на рис. 1. Как видно из графиков, модули упругости значительно, в 5—10 раз, изменяются в пределах размера кластеров, особенно при агрегации типа кластер—кластер. Имеет место также зависимость упругих свойств от конфигурации кластера. Подход позволяет правильно воспроизвести тензорные свойства упругости. Поскольку плотность кластеров имеет конечные значения, одно из основных условий, которому должны удовлетворять результаты, это конечная жесткость кластеров [18]. Рис. 1 свидетельствует о том, что это условие выполняется.

Основу разработки методов управления процессами структурообразования и физико-механическими свойствами дисперсных систем и материалов составляют условия и механизмы формирования контактов между частицами. Результаты работы в данном направлении свидетель-

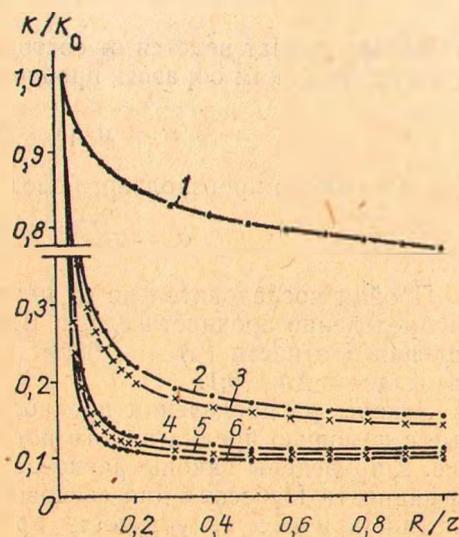


Рис. 1. Распределение модулей упругости во фрактальных кластерах, образованных в результате процессов агрегации типа: 1 — частица-кластер, линейные траектории частиц; 2 — перколяционные кластеры; 3 — броуновская частица-кластер; 4 — химическая агрегация; 5 — кластер-кластер, линейные траектории кластеров; 6 — кластер-кластер, броуновское движение

ствуют, что по своей физико-химической сути предлагаемый подход в большей степени применим для исследования дисперсных структур с фазовыми контактами либо с контактами переходного типа от коагуляционных к фазовым.

Как следует из (6), при уменьшении фрактальной размерности кластера возрастает неоднородность его структуры. Естественным следствием неоднородности структуры является неоднородность физико-химических свойств агрегатов дисперсных систем, которая проявляется при наложении даже однородных воздействий или полей. Недостаточное внимание к описанию структур, а также отсутствие эффективных методов описания их неоднородности побуждало к поискам методов описания в рамках представлений о средних значениях физико-механических характеристик. Вместе с тем очевидна и ограниченная их информативность в тех случаях, когда необходимо вычислять локальные характеристики, в частности прочность. Особенно это касается фрактальных дисперсных систем, у которых имеется сильная неоднородность структуры.

Особенность структуры агрегатов фрактальных дисперсных систем такова, что в приповерхностных слоях плотность минимальна и может быть в несколько раз меньше плотности ядра агрегата. Если рассматривать наружные и внутренние слои агрегата как своеобразные предельные состояния его структуры, то естественно возникает проблема переходной области. В этой связи основное требование, которому должна удовлетворять теория прочности, — это возможность учета полного набора структурных состояний или плотностей, присутствующих в объекте описания. Из всех существующих статистических теорий в настоящее время только теория фракталов имеет возможность описывать переходные структурные состояния, что позволяет положить ее в основу метода описания прочности.

Для вычисления распределения прочности в агрегате при любых законах изменения его плотности используется специальная алгоритмизированная пошаговая процедура. Выделим мысленно в агрегате два лежащих рядом слоя. Характеристики слоя, имеющего более высокую плотность, будем обозначать индексом 1, а слоя с более низкой плотностью — 2. Структура 2 получается из структуры 1 добавлением некоторого количества пор. Если состояния обратить и рассматривать 2 в качестве исходного, то 1 получается из 2 добавлением частиц системы (единиц структуры) в количестве (9). В этом случае прочность слоя 1 в соответствии с [19]

$$\sigma_1 = \sigma_2 [1 - \Delta n_2 + \Delta n_2 E_t / E_2]. \quad (14)$$

Поскольку расчет ведется от состояний с максимумом плотности, в (14) σ_1 известно. Таким образом, прочность слоя 2

$$\sigma_2 = \sigma_1 / [1 - \Delta n_2 + \Delta n_2 E_t / E_2]. \quad (15)$$

Для некоторого произвольного слоя i

$$\sigma_i = \sigma_{i-1} / [1 - \Delta n_i + \Delta n_i E_t / E_i]. \quad (16)$$

Пройдя последовательно от центра к поверхности агрегата, получим распределение прочности слоев. Шаг контролируется по закону распределения плотности (6) и выбирается таким, чтобы выполнялось условие малости $\Delta n_i < 0,1$.

Законы распределения прочности в торфяных агрегатах, вычисленные с помощью предлагаемого подхода, представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 приведены законы распределения плотности, модуля Юнга и коэффициента Пуассона для соснового торфа низинного типа. Прочность, плотность и модуль упругости приведены в относительных безразмер-

ных единицах. Плотность — в единицах максимума плотности, модуль упругости — модуля упругости торфа, прочность — прочности торфа. В таком представлении графики имеют универсальный характер и справедливы для любого вида нагружения (растяжение, изгиб и т. д.).

Как видно из рис. 2, неоднородность структуры агрегатов сказывается на плотности и деформационно-прочностных свойствах — при переходе от ядра к поверхности агрегатов низинного соснового торфа они уменьшаются в 3—4 раза. Прочность пропорциональна плотности,

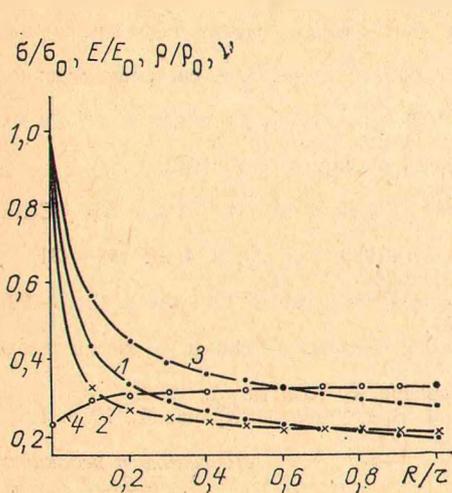


Рис. 2. Распределение упруго-прочностных характеристик по радиусу для агрегатов соснового низинного торфа: 1 — плотность, 2 — модуль упругости, 3 — прочность, 4 — коэффициент Пуассона

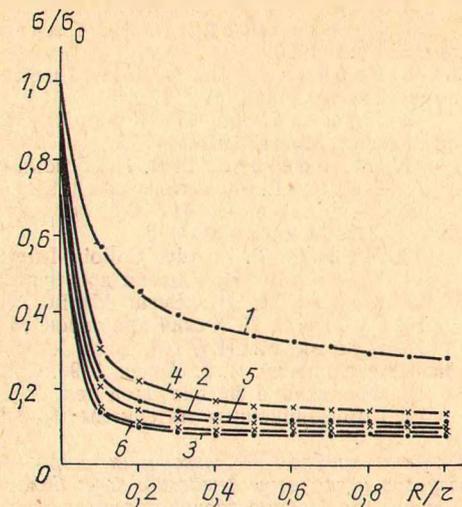


Рис. 3. Законы распределения прочности в агрегатах соснового торфа для типов: 1 — низинного, 2 — переходного, 3 — верхового; средние законы распределения для торфа типов: 4 — низинного, 5 — переходного, 6 — верхового

однако их отношение не постоянно, при изменении радиуса от 0,1 до 1,0 оно увеличивается на 11,4%. Данное обстоятельство указывает на то, что прочность определяется не только самим фактом наличия материала, проявляющимся через плотность, но и структурой агрегатов, влияние которой передается через модули упругости.

Законы распределения прочности на рис. 3 показывают, что по причине неоднородности структуры прочность в пределах агрегата может изменяться на порядок. Данное обстоятельство позволяет по-новому трактовать различие между расчетной и фактической (реальной) прочностью неоднородных дисперсных систем. Распространенное объяснение при этом состоит в том, что более низкая прочность реальных образцов обусловлена дефектами структуры. Но расхождение заложено уже самим фактом использования для агрегированной системы метода расчета прочности [3, 8], изначально построенного для однородных дисперсных систем. Таким образом, для дисперсных систем с фрактальной неоднородностью структуры логичным представляется в первую очередь учет влияния неоднородности структуры на физико-механические свойства, а затем уже учет влияния дефектов, которые в определенном смысле являются производными от структуры.

Summary

Is shown that structural non-uniformity of dispersion systems' aggregates has a fractal character. Is proposed low determination technique of strength and elasticity moduli distributions in the limit of aggregates in view of structural non-uniformity.

Литература

1. Дерягин Б. В., Чурев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М., 1985.
2. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., 1971.
3. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Е. Д. Щукина, Н. В. Перцева, В. И. Осипова, Р. И. Злоческой. М., 1985.
4. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М., 1986.
5. Волощук В. М., Седунов Ю. С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. М., 1975.
6. Пеньков Н. В. // ЖПХ. 1991. Т. 64, № 8. С. 1683—1687.
7. Штакельберг Д. И., Сычев М. М. Самоорганизация в дисперсных системах. Рига, 1990.
8. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М., 1972.
9. Лиштван И. И., Король Н. Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975.
10. Mandelbrot B. B. The Fractal Geometry of Nature. N. Y., 1982.
11. Федер Е. Фракталы. М., 1991.
12. Лиштван И. И., Богатов Б. А., Кулак М. И. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318, № 2. С. 426—430.
13. Meakin P. // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. Vol. 28, N 4. P. 249—331.
14. Кулак М. И. // Химия древесины. 1991. № 6. С. 16—20.
15. Кулак М. И. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1991. № 2. С. 18—22.
16. Губин С. П. Химия кластеров. М., 1987.
17. Кулак М. И. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Ч. 2. Минск, 1990. С. 272.
18. Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М., 1988.
19. Композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М., 1978. Т. 5.

Институт проблем использования природных ресурсов и экологии Академии наук Беларуси, Белорусская государственная политехническая академия,

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 01.04.92

УДК 542.92 : 547.21 : 661.183.6

Л. Н. МАЛАШЕВИЧ, В. С. КОМАРОВ, А. В. ПИСЬМЕННАЯ

КРЕКИНГ *n*.ОКТАНА НА ФЕРРЬЕРИТЕ И МОРДЕНИТЕ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Крекинг *n*.октана является одной из модельных реакций для исследования свойств цеолитных катализаторов различных типов [1], корреляции кислотности и их активности [2, 3], изучения каталитических свойств образцов высококремнеземного цеолита типа ZSM-5, синтезированного разными методами [4]. Установлено, что на активность и селективность в данной реакции влияют структура цеолитов, а также содержание в них Al и Si, от чего зависят их кислотность, термостабильность, закоксовываемость и другие свойства.

Немалый интерес представляет и вопрос о влиянии природы структурообразующей добавки, используемой при гидротермальном синтезе высококремнеземных цеолитов, на их адсорбционные, кислотные и каталитические свойства. Нами синтезирован ряд образцов феррьерита и морденита в присутствии структурообразующих добавок различной природы: иодида *N*-метилпиридиния, ацетилацетона, гуматов и исследованы их каталитические свойства в реакции изомеризации *m*-ксилола [5]. Показано, что природа структурообразующей добавки оказывает влияние на активность и селективность изученных образцов феррьерита и морденита, которое связывается с различиями в силе и количестве кислотных центров, а также с наличием дефектов в их кристаллической решетке.

Исследования по крекингу *n*.октана, представленные в данной работе,