

ХИМИЯ

УДК 541.123.7:543.226.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ КОМБИНАТОРНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю.

Гасаналиева П.Н., Гаматаев Т.Ш.

*Дагестанский государственный педагогический университет,
НИИ «Общей и неорганической химии»,
Россия, Махачкала*

Аннотация. Проведен анализ методов комбинаторной геометрии используемых при изучении топологии многокомпонентных солевых систем. Приведена топологическая схема комплекса на примере пятерной взаимной системы Na,K,Ca,Ba//Cl,MoO₄

Ключевые слова: топология, диаграмма, компонент, матрица, симплекс, полиэдр, триангуляция, комплекс, граф.

В физико-химическом анализе МКС уделяется много внимания геометрии диаграмм состояния, в которой каждый ее элемент описывает поведение системы в тех или иных физических условиях[1]. При этом используется понятие топологии диаграмм состояния, под которым обычно понимают множество линий и поверхностей (многообразий). Для последней определяются отношения инцидентности. Существование материального баланса в МКС оценивается в результате термодинамического и алгебраического анализа. Целенаправленная интерпретация опытных данных в последнем случае делает возможным применение дискретных моделей. В них может быть закодирована информация о базовой структуре и возможности прогнозирования базового состава в результате превращений в системе под воздействием различных факторов, например, температуры.

При алгебраическом анализе исследователь вправе рассматривать ограниченные твердые растворы на основе тех или иных солей и комплексобразователей, между которыми могут идти химические реакции, влекущие за собой и фазовые реакции. Кроме того необходимо учесть и наличие систем, которые не образуют баз переменного состава, кроме расплава. Вследствии этого актуальным является задача изучения топологии с точки зрения реакционной способности групп солей и соединений.

Пусть задана n-компонентная система с числом P+I соединений (P>n) –солей и комплексными соединениями. Тогда формуле соединения соответствует строка в прямоугольной матрице:

$$A = \|a_{ij}\| \quad (i=0, \dots, n; P=0, \dots, P), \quad a_{ij} \geq 0 \quad (1)$$

Где a_{ij} –количество i-ого компонента в j-ом соединении (предполагается, что компоненты и соединения пронумерованы

и i и j –номера соединений).

В этой матрице, составленной для солевых систем между строками и столбцами имеется

линейная зависимость, позволяющая каждый столбец вырезать в виде линейных комбинаций остальных столбцов. Поэтому в матрице A для последующих построений нужно вычеркнуть любой столбец и представить ее в урезанном виде. Матрицу A будем называть матрицей составов системы. В ней каждая строка соответствует формуле соединения или соли, между которыми можно написать уравнения линейной зависимости, поскольку между любыми n + 2 строками, согласно доказанному в линейной алгебре, можно написать также равенство[2,3]. Обозначим i-ую строку матрицы A, соответствующую соединению и являющуюся координатной точки в n –мерном проективном пространстве через A^i .

Следовательно, можно составить систему линейных алгебраических уравнений

$$n+1$$

$$\sum \alpha_k a_{ik} = 0 \quad (j=0, \dots, n), \quad (2)$$

$$k=0$$

имеющую хотя бы одно нетривиальное решение.

Принимая

$$a_{i0} 0 a_{i1} 1 \dots a_{in}$$

$$\alpha_{n+1} = ||$$

$$a_{in} 0 a_{in} 1 \dots a_{in}$$

по правилу Кремера имеем

$$\begin{aligned}
 & a_{i_0}0 \dots\dots a_{i_0}n \\
 & a_{i_k-1}0 \dots\dots a_{i_k-1}n \\
 & a_{i_n+1}0 \dots\dots a_{i_n} \\
 & a_{i_k+1}0 \dots\dots a_{i_k+1}n \\
 & a_{i_n}0 \dots\dots a_{i_n}n
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k=0}^n \alpha_k A^k = \alpha_{n+1} A^{n+1} \\
 & \tag{4}
 \end{aligned}$$

Оставив в каждой части этого уравнения члены с коэффициентами одного и того же знака, получим стехиометрическое уравнение

$$\sum \beta_\rho A^\rho = \sum \beta_\lambda A^\lambda \tag{5}$$

α_k

$\rho \text{ x}$

При этом для соединений $A^{i_0}, \dots, A^{i_n+1}$ можно написать уравнение линейной зависимости:

В геометрическом смысле это соответствует паре пересекающихся в точке симплексов, где под β и λ подразумеваются индексы $i_0, \dots, i_n + 1$. Эта точка является точкой конверсии.

Пример.

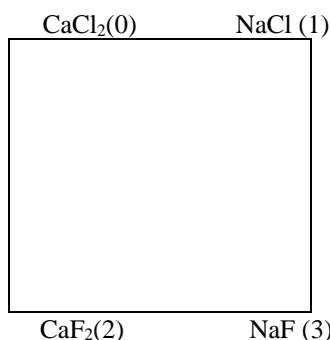


Рис.1

Пусть геометрически система представлена в виде квадрата (рис. 8)

Матрица определяется формулами солей:

	Cl	F	Na	Ca
CaCl ₂	2	0	0	1
NaCl	1	0	1	0
CaF ₂	0	2	0	1
NaF	0	1	1	0

Вычеркивая последний столбец в соответствии с вышесказанным, получим следующую матрицу составов системы

CaCl ₂	2	0	0	0
NaCl	1	0	1	1
CaF ₂	0	2	0	2
NaF	0	1	1	3

Уравнение линейной зависимости получается в результате решения системы линейных алгебраических уравнений:

$$\alpha_1 \cdot 2 + \alpha_2 \cdot 1 = 0$$

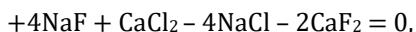
$$\alpha_3 \cdot 2 + \alpha_4 \cdot 1 = 0$$

$$\alpha_3 \cdot 2 + \alpha_4 \cdot 1 = 0$$

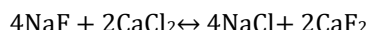
Пусть $\alpha_4 =$	2	0	0	
	1	0	1	$= -4$
	0	2	0	

Тогда	0	1	1		2	0	0		2	0	0	
α_1	1	0	1	$=2, \alpha_2 =$	0	1	1	$= -4, \alpha_3 =$	1	0	1	$= -2$
	0	2	0		0	2	0		0	1	1	

Полученные стехиометрические коэффициенты используются в уравнении линейной зависимости следующим образом:



т.е.



Таким образом, определители $(n + 1)$ -го порядка матрицы A позволяют вычислить с точностью до подобия стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций. Правая часть в уравнении определила один симплекс пары $(\text{NaF}, \text{CaF}_2)$, а левая часть другой симплекс $(\text{NaCl}, \text{CaF}_2)$, которые пересекаются в точке конверсии. Определение. Множество таких пар симплексов с нульмерным пересечением (точки конверсии) будем называть системой реакции и обозначать его $\bar{K}^{n,p}$. Сюда относится и такая ситуация, когда точка лежит внутри симплекса, т.е. элемент в $\bar{K}^{n,p}$ формируется следующим образом: $aeA^e \frac{E}{P} \alpha p A^P$

Определение. Замкнутое выпуклое множество точек (составов), для которых существует хотя бы одна неотрицательная линейная комбинация от каких-либо точек A^i , называется полиэдром составов.

Примером полиэдра составов является призма 2//4 по классификации Радищева [4,5].

Симплексу соответствует нереакционноспособная ассоциация фаз или соединений (солей, комплексообразований).

С этой точки зрения В.П.Радищевым и Н.С. Курнаковым были введены триангуляции полиэдра составов. Триангуляцию, под которой понимают разбиение полиэдра составов на n -мерные симплексы или клетки (объединенные n -симплексов), будем обозначать через $\bar{K}^{n,p}$. В нашем случае вершинами триангуляции могут являться только точки $A^i (i=0, \dots, P)$, т.е. соль и комплексообразования.

Определение. Множество комплексов системы реакций из $\bar{K}^{n,p}$, не входящих в данную триангуляцию, т.е. состоящую из нестабильных симплексов, назовем ее дополнительным комплексом. Например, для триангуляции полиэдра рис.2 дополнительный комплекс дан на рис.3

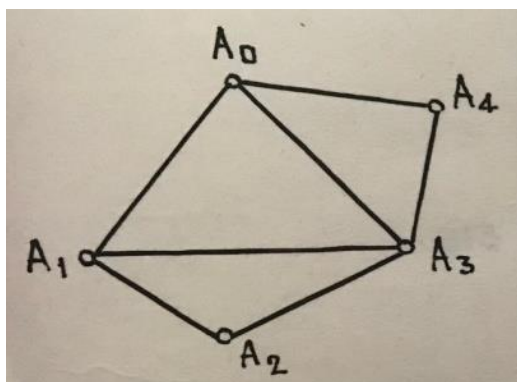


Рис.3

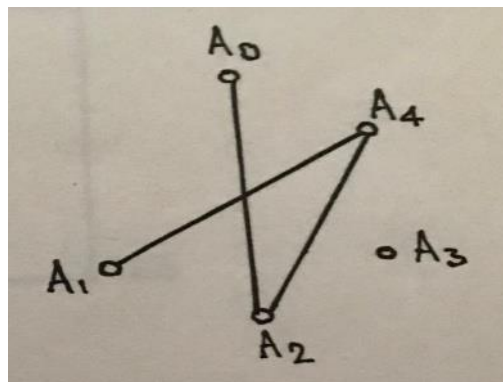


Рис. 2

КОМБИНАТОРНЫЕ СВОЙСТВА НЕОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МАТРИЦ (МАТРИЦ СОСТАВОВ)

Доказано, что $(n+1)$ – определителей достаточно для описания реакций независимо от размерности симплексов (ассоциаций) пар. В

комбинаторном смысле достаточно знать только знак того или иного $(n + 1)$ – определителей. Поэтому вся информация о ком-либо бинаторных свойствах матрицы составов можно задать графом G^n , который введен Л.Г. Краевой [2,3].

В вершинах графа ставятся индексы $(n + 1)$ – определителя. Две вершины смежны, если соответствующие им определители имеют n общих строк. В геометрическом смысле это означает, что n – симплексы, натянутые на точки-строки матрицы, имеют общую гипергрань. Далее сравниваем знаки $(n + 1)$ – определителей. Если при одинаковой расстановке и общих строк знаки одинаковые, то n – симплексы находятся по одну

сторону от общей гипергрань следовательно исключают друг друга из одной триангуляции. В противном случае, т.е. при разных знаках, симплексы находятся по разным сторонам от общей грани и могут войти в одну триангуляцию. В первом случае в графе G^n две соответствующие вершины соединяем сильным ребром. Например, для рис. G^3_2 граф G^3_2 представлен на рис.4.

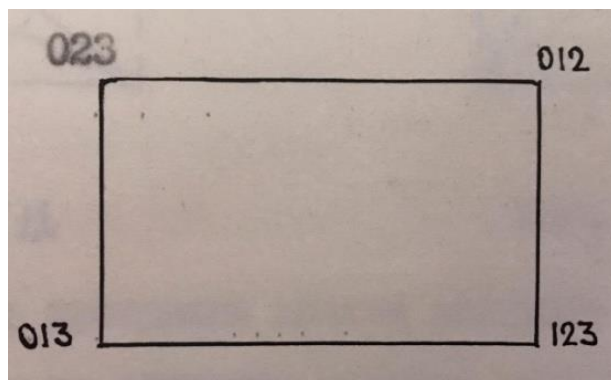


Рис.4

Простейшие свойства графа:

1. Граф не изменяется при перенумерации компонентов и соединений (солей и комплексообразований).

2. Если какой-либо $(n + 1)$ – определитель равен нулю, то соответствующей вершине в графе нет. Но при этом число ребер, исходящих из вершин, не больше $(n + 1) \cdot (P - n)$ и кроме того не меньше $P - n$.

3. Сколько бы не было нулевых $(n + 1)$ – определителей граф G^n остается связным. Расстоянием между вершинами графа называется

минимальное число ребер среди всех путей в графе. Можно доказать, что расстояние в графе G^n равно t , если среди их индексов есть точно $n-t+1$ общих.

4. Полным подграфом называется часть графа, в которой все вершины смежны, т.е. попарно соединены ребром. Полный подграф называется максимальным, если в графе нет больше ни одной вершины, которая была бы смежна с каждой вершиной подграфа.

В G^n все максимальные полные подграфы могут быть только двух видов: подграфы вида рис.5 и подграфы вида рис.6.

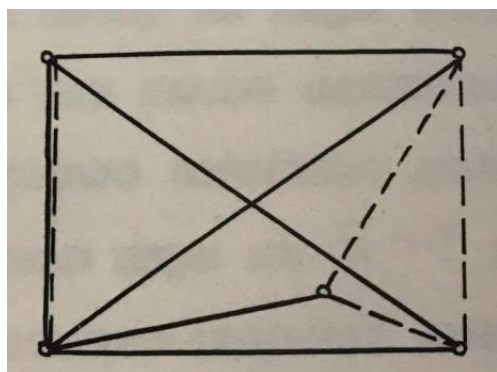


Рис.5

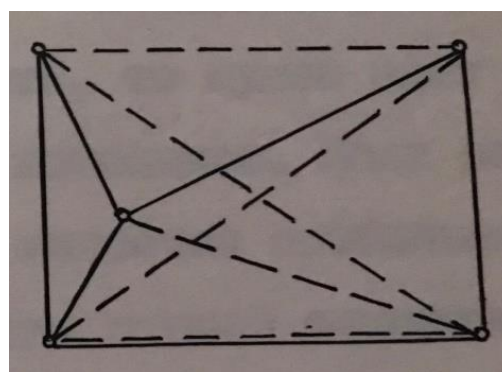


Рис. 6

В прилагаемой здесь программе машина выбирает только подграфы ри.12, т.е. только элементы системы реакций. Для каждого слабого подграфа берутся одинаковые для всех вершин индексы. Они и определяют симплексы реакций. Например, в графе рис.5 один слабый подграф (левый) имеет общие индексы 03, а второй (правый)-12. Это значит, что симплексы $A^0 A^3$ и $A^1 A^2$ исключают друг друга из триангуляции, т.е. пересекаются в точке конверсии (рис.6).

Если есть информация и разбиении границы полиэдра, то имея все множество триангуляций

простым сравнением на инцидентность, можно выделить те триангуляции, которые включают в себя элементы разбиения границы. При этом выделяются только те реакции из системы $\bar{K}^{n,p}$, сдвиг которых по границе предсказать нельзя. Это означает, что выделяются элементы из $\bar{K}^{n,p}$ среди которых без привлечения других воображений, например, опыта нельзя написать дополнительный комплекс. На основе вышеизложенного можно сформулировать следующие правила:

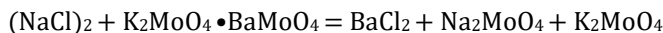
1. Все нестабильные элементы границы полиэдра входят в дополнительный комплекс.

2. Пусть в \bar{K}^{n-p} входит пара симплексов, из этой пары включает в дополнительный комплекс такой симплекс, что граница его стабильна, а внутренность исключается вторым симплексом (при условии, что он стабилен).

3. Если выбор из пары симплексов из \bar{K}^{n-p} неоднозначен в силу того, что они имеют одинаковую размерность, то нужен опыт соответствующего элемента дополнительного

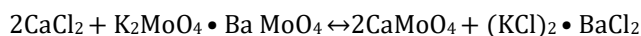
комплекса. Если размерность симплексов пары из \bar{K}^{n-p} разные, то в качестве стабильного выбираем симплекс меньшей размерности. Тогда второй симплекс пары входит в дополнительный комплекс.

В качестве примера рассмотрим систему Na, K, Ca, Ba|Cl, MoO₄ для которой известно разбиение для двумерной границы. Найдем систему пересечений $K^{2,13}$ для этой солевой системы. Среди ее элементов есть, например, элемент, определяющий следующую реакцию.

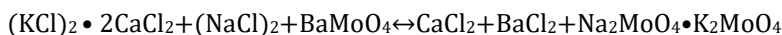


Полагаем, что сдвиг ее влево. Проверяем на стабильность ребра треугольника. Пара солей BaCl₂-Na₂MoO₄ нестабильна по исходным данным. Поэтому из булева произведения этот треугольник

опускаем. Умножение на него результата не изменит. Среди прочих элементов системы пересечений есть такой:

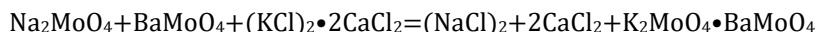


Чтобы определить сдвиг этой реакции, нужен опыт. Рассмотрим далее, например, элемент системы пересечений:



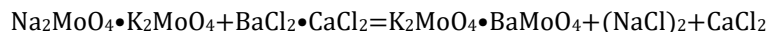
Этот элемент представляет собой пару пересекающихся в точке треугольников. Ребро CaCl₂-BaCl₂ нестабильно. Поэтому предполагает

сдвиг реакции влево. Но правую часть в дополнительный комплекс не включаем. Далее пару треугольников получим и для реакции



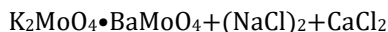
Все ребра этих треугольников стабильны. Поэтому для формирования дополнительного комплекса нужно определить сдвиг (нужен опыт).

Рассмотри элемент



Предполагаем, что сдвиг происходит в сторону симплекса меньшей размерности. Но ребра треугольника по исходным данным стабильны.

Поэтому открытый треугольник включается в дополнительный комплекс, а в булево произведение-дизъюнкцию (сумма).



Согласно приведенным правилам формируем логическое уравнение, а затем раскрываем скобки. В результате получим сумму, для каждого из слагаемых которого берем дополнение. Получим разбиение полиэдра составов, для которого можно выписать нерв.

$(Bi+Bj, + \dots +Vjk+Vp_1 \dots Vpn_1) (Bi+Bt, +Btg) ,$ где j, p, λ, t, p – номера вершин следующих за ней: затем скобки перемножаем, применяя каждый раз закон поглощения. Выписываем теперь для каждого слагаемого полученной минимальной формы номера вершин, не входящие в него, мы получим все n-мерные симплексы (клетки) разбиения.

Имея дополнительный комплекс, далее нужно составить булево произведение сомножителей вида $(A^i + \dots + A^{ik})$, где симплекс $A^i \dots A^{ik}$ нестабилен, а граница его стабильна.

Найдем 5-мерные симплексы комплекса представленного на рис. ___ а предположении, что треугольник 3-5-10 в комплекс не входит (имеется в виду открытый треугольник). Тогда можно написать:

Упорядочив множество вершин комплекса K^{n-p} , обозначив их, например, натуральным числом, мы можем для каждой вершины A составить сомножители вида:

$$\Lambda(\Psi) = (V_1 + V_6 V_7 V_8 V_{10} V_{11} V_{12})(V_3 + V_6 + V_8 + V_{12})(V_5 + V_{11})(V_6 + V_9) + V_{11} V_{12}(V_8 + V_9 V_{11})(V_3 + V_5 + V_{10}).$$

Умножение, например, первых двух скобок дает:

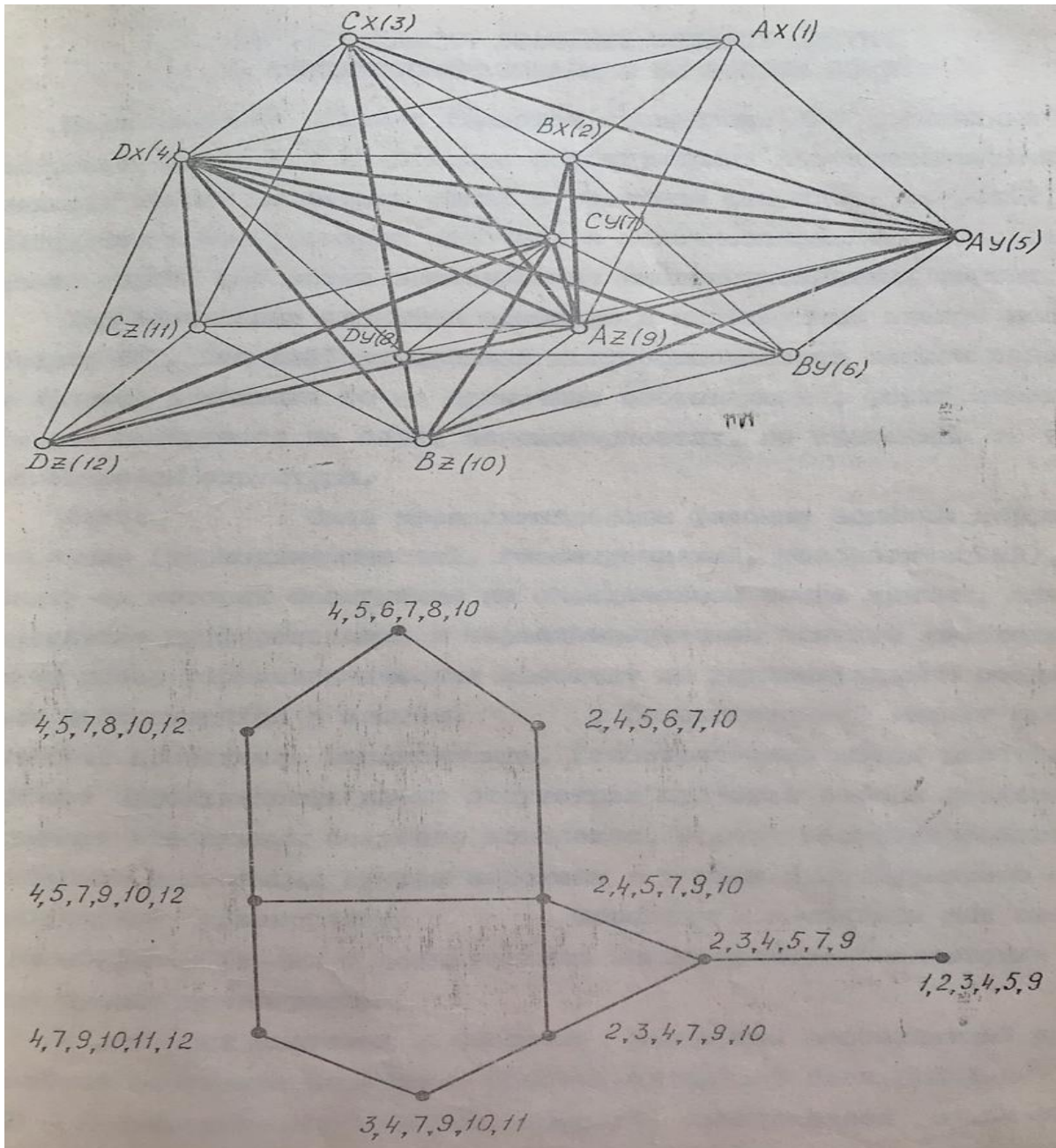
$$V_1V_2 + V_1V_8V_{11}V_{12} + V_6V_7V_8V_{10}V_{11}V_{12}$$

Раскрывая последовательно все скобки, мы в конце концов придем к выражению:

$$\begin{aligned} \Lambda(Y) = & V_1V_2V_3V_5V_6V_8 + V_1V_2V_3V_6V_8V_{11} + V_1V_3V_6V_8V_{11}V_{12} + \\ & + V_1V_3V_8V_9V_{11}V_{12} + V_1V_2V_3V_6V_9V_{11} + V_1V_2V_3V_9V_{11}V_{12} + V_1V_2V_5V_6V_8V_{12} + \\ & + V_1V_5V_6V_8V_{11}V_{12} + V_1V_6V_8V_{10}V_{11}V_{12} + V_6V_7V_8V_{10}V_{11}V_{12} \end{aligned}$$

Выписывая теперь 10 сочетаний индексов, отсутствующих в соответствующих слагаемых, мы получим 5-мерные симплексы нашего комплекса, натянутые на связующие совокупности вершин:

- 4,7,10,11,12; 4,5,7,9,10,12; 2,4,5,7,9,10;
- 2,4,5,6,7,9,10; 2,4,5,6,7,10; 4,5,7,8,10,12; 4,5,6,7,8,10;
- 3,4,7,9,10,11; 2,3,4,7,9,10; 2,3,5,7,9; 1,2,3,4,5,9.



Топологическая схема (нерв) этого комплекса приведена на рис.7

Список литературы:

1. Курнаков НС. Избранные труды: В 3 Т. –М АН СССР.1960.

2. Краева А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем // Журнал геол. и геофиз. –1970. -№7, С. 121-123.

3. Краева А.Г., Давыдова Л.С. и др. Методы разбиения (триангуляции) диаграммы состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением графов и ЭВМ // Докл. АН СССР, - 1972. –Т. 202. - №4, -С. 850-853.

4. Радищев В.П. О методах изобретения пятерных взаимных систем // Изв. сектора физ-хим. Анализа. -1936 Т. 9 –С 219-263.

5. Радищев В.П. О стабильном комплексе пятерных взаимных систем из девяти солей// Изв. АН СССР отд. Матем. и естеств. наук – 1936 Т. 1. С. 153-192.