

А. Г. КРАЕВА, Л. С. ДАВЫДОВА, В. Н. ПЕРВИКОВА,
В. И. ПОСЫПАЙКО, Е. А. АЛЕКСЕЕВА

МЕТОД РАЗБИЕНИЯ (ТРИАНГУЛЯЦИИ) ДИАГРАММ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ С КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГРАФОВ И ЭВМ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 21 IV 1971)

В последние годы успешно развиваются рациональные пути исследования многокомпонентных взаимных систем ⁽¹⁻⁴⁾. Наличие комплексных соединений значительно усложняет не только химизм процесса, но и изучение диаграммы состава и, в первую очередь, ее разбиение (триангуляцию). В этой области известен ряд методов ⁽⁵⁻⁷⁾. В настоящей работе предложен новый наиболее рациональный метод разбиения на симплексы — носители эвтектик многомерных полиэдров с точками в гранях любой размерности (отвечающих диаграммам составов многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями различной сложности) при помощи графов по методу А. Г. Краевой ⁽⁸⁾.

Исследование иллюстрировано примером разбиения изученной реальной пятерной взаимной системы из восьми солей K , $Li||Cl$, SO_4 , WO_4 , BO_3 с двумя двойными соединениями $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4(D_1)$ и $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4(D_2)$ ⁽⁹⁾. В диаграмме Шлегеля четырехмерного восьмивершинника, отвечающего диаграмме составов этой системы (рис. 1, I), совокупность вершин, ребер и стабильных диагоналей изоморфна некоторому графу * $L(x, u)$. Так как каждый n -мерный симплекс разбиения имеет $n + 1$ вершин, попарно соединяющихся ребрами, каждому из них в $L(x, u)$ соответствует $(n + 1)$ вершинный полный подграф **. Если любой максимальный полный подграф *** содержит не больше $n + 1$ вершин, то для выявления n -мерных симплексов разбиения достаточно алгоритма ⁽¹⁰⁾.

Для этого составим произведение сумм, каждая из которых есть пара несмежных различных вершин графа. Согласно теории графов ⁽¹⁰⁾, это произведение можно записать следующим образом:

$$\bar{P}_L = \bar{P}_L(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod (x_i + x_j), \quad (1)$$

$$\{ij / i \neq j \& \neg j(x_i, x_j)\},$$

где $\tilde{ij}$ — упорядоченная пара индексов; $\&$ — знак логического умножения и; $\neg$ — знак логического отрицания не; j — характеристика смежности. В графе L для вершин x_1, x_6, x_8, x_9 отсутствуют смежные с ними вершины, имеющие больший, чем у них, индекс, поэтому из (1) получим произведение

$$\begin{aligned} \bar{P}_L = & (x_2 + x_5)(x_2 + x_6)(x_2 + x_7)(x_2 + x_{10})(x_3 + x_5)(x_3 + x_6)(x_3 + x_7) \times \\ & \times (x_4 + x_5)(x_4 + x_6)(x_4 + x_7)(x_4 + x_9)(x_4 + x_{10})(x_5 + x_9) \times \\ & \times (x_5 + x_{10})(x_7 + x_9). \end{aligned} \quad (2)$$

* Точное определение графа состоит в том, что задаются два множества (первое из которых обязательно не пустое) и предикат, указывающий, какую пару элементов первого множества соединяет тот или иной элемент второго ⁽¹⁰⁾.

** В полном графе каждая вершина соединена ребрами со всеми остальными ⁽¹⁰⁾.

*** Максимальные полные подграфы — это такие полные, которые не содержатся в больших полных подграфах ⁽¹⁰⁾.

В силу закона поглощения ⁽¹⁰⁾, всегда имеем $(a + b)(a + c) \dots (a + p) = a + bc \dots p$. Поэтому соотношение (2) можно переписать в виде:

$$\bar{\Pi}_L = (x_2 + x_5x_6x_7x_{10})(x_3 + x_5x_6x_7)(x_4 + x_5x_6x_7x_9x_{10})(x_5 + x_9x_{10})(x_7 + x_9). \quad (3)$$

Далее, продолжив умножение с учетом закона поглощения, будем иметь

$$\begin{aligned} \bar{\Pi}_L = & x_2x_3x_4x_5x_7 + x_2x_4x_5x_6x_7 + x_4x_5x_6x_7x_{10} + x_5x_6x_7x_9x_{10} + \\ & + x_2x_3x_4x_5x_9 + x_2x_3x_4x_9x_{10}. \end{aligned} \quad (4)$$

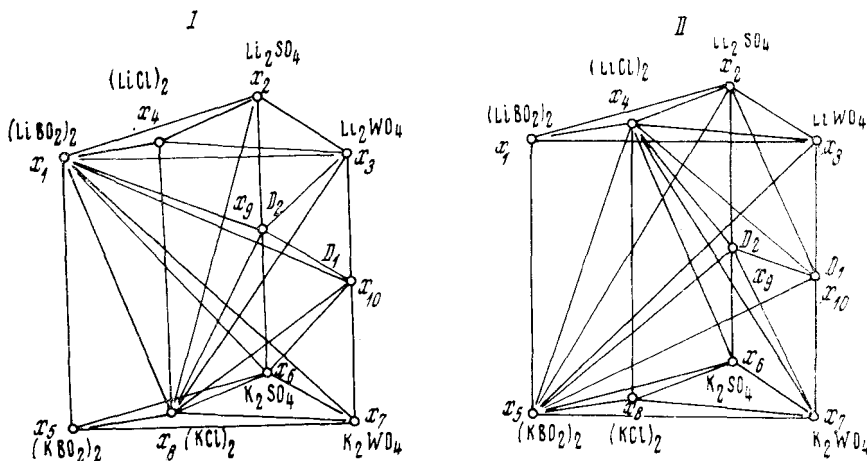


Рис. 1. Проекция четырехмерной призмы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, SO}_4, \text{WO}_4, \text{BO}_2$ со стабильными (I) и нестабильными (II) диагоналями

Для каждого слагаемого выйдем не входящие в него вершины и получим, что максимальные полные подграфы графа $L(x, u)$ порождаются следующими подмножествами вершин

$$\begin{aligned} & \{x_1x_6x_8x_9x_{10}\}, \{x_1x_3x_8x_9x_{10}\}, \{x_1x_2x_3x_8x_9\}, \{x_1x_2x_3x_4x_8\}, \\ & \{x_1x_6x_7x_8x_{10}\}, \{x_1x_5x_6x_7x_8\}. \end{aligned}$$

Таким образом, граф L содержит шесть максимальных полных подграфов, каждый из которых имеет шесть вершин. Каждой вершине графа соответствует определенная соль рассматриваемой взаимной системы. Поэтому можно записать шесть стабильных пентатопов получившегося разбиения (рис. 1, I) следующим образом:

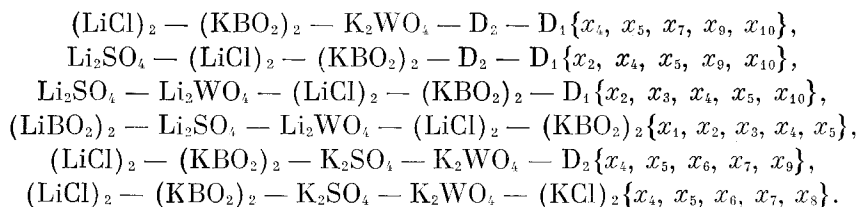
$$\begin{aligned} & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{KCl})_2 - \text{D}_2 - \text{D}_1\{x_1x_6x_8x_9x_{10}\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{KCl})_2 - \text{D}_2 - \text{D}_1\{x_1, x_3, x_8, x_9, x_{10}\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{KCl})_2 - \text{D}_2\{x_1, x_2, x_3, x_8, x_9\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{LiCl})_2 - (\text{KCl})_2\{x_1, x_2, x_3, x_4, x_8\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4 - (\text{KCl})_2 - \text{D}_1\{x_1, x_6, x_7, x_8, x_{10}\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - (\text{KBO}_2)_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4 - (\text{KCl})_2\{x_1, x_5, x_8, x_7, x_8\}. \end{aligned}$$

Общие гипергрani каждой пары смежных пентатопов, определяют пять секущих стабильных тетраэдров:

$$\begin{aligned} & (\text{LiBO}_2)_2 - (\text{KCl})_2 - \text{D}_2 - \text{D}_1\{x_1, x_8, x_9, x_{10}\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - (\text{Li}_2\text{WO}_4) - (\text{KCl})_2 - \text{D}_2\{x_1, x_3, x_8, x_9\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{KCl})_2\{x_1, x_2, x_3, x_8\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{KCl})_2 - \text{D}_1\{x_1, x_6, x_8, x_{10}\}, \\ & (\text{LiBO}_2)_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4 - (\text{KCl})_2\{x_1, x_6, x_7, x_8\}. \end{aligned}$$

Вышеупомянутые элементы имеют общее ребро $(\text{LiBO}_2)_2 - (\text{KCl})_2$ — наиболее стабильную диагональ — и образуют сингулярную звезду (рис. 2).

Неравновесная звезда выводится аналогично сингулярной, на основе нестабильных диагоналей (рис. 1, II). Диаграмму Шлегеля с нестабильными диагоналями также рассмотрим как граф $L'(x, u')$, дополнительный к графу $L(x, u)$ ⁽¹⁰⁾. Выделив максимальные полные подграфы графа L' получим симплексы разбиения нестабильного комплекса (рис. 1, II). Записав шесть нестабильных пентатопов триангуляции, получим:



Все нестабильные пентатопы имеют общее ребро $(\text{LiCl})_2 - (\text{KBO}_2)_2$ и образуют неравновесную звезду, схема которой аналогична сингулярной, но отличается по составу солей.

Пересечение сингулярной и неравновесной звезды в диаграмме состава отображает геометрически реакции обмена, в результате которых соли, отвечающие вершинам неравновесной звезды, превращаются в соли, отвечающие вершинам сингулярной звезды ⁽¹¹⁾. Эти реакции по существу сводятся к взаимодействию между наиболее реакционноспособными солями $(\text{LiCl})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{KBO}_2)_2$ — компонентами неравновесного тетраэдра, которые образуют соли стабильного тетраэдра $(\text{KCl})_2 - \text{D}_1 - \text{D}_2 - (\text{LiBO}_2)_2$. Это выражается суммарным уравнением $3(\text{KBO}_2)_2 + (\text{LiCl})_2 + 2\text{Li}_2\text{WO}_4 + 2\text{Li}_2\text{SO}_4 = 3(\text{LiBO}_2)_2 + (\text{KCl})_2 + \text{D}_1 + \text{D}_2$. Правильность разбиения и реакций обмена подтверждена экспериментальными исследованиями одного из шести найденных стабильных тетраэдров — $(\text{KCl})_2 - \text{D}_1 - \text{D}_2 - (\text{LiBO}_2)_2$. На основании экспериментального исследования боковых граней и внутренних треугольных сечений, установлено, что тетраэдр состава включает объемы кристаллизации только исходных компонентов, расположенных в его вершинах. Объемы кристаллизации сходятся в одной четвертой неинвариантной точке.

Однако граф $L(x, u)$ чаще всего имеет полные максимальные подграфы с числом вершин больше $(n + 1)$. Тогда отношения смежности и несмежности вершин недостаточно для решения задачи. Рассмотрим, например (рис. 3), четырехмерный девятивершинный симплотон с диагоналями (тип D). Пользуясь описанным алгоритмом, получим произведение $\bar{\Pi}_L = x_1x_6x_8 + x_1x_6x_8x_9 + x_1x_2x_7x_8 + x_1x_5x_4x_6$. Появляется полный максимальный подграф $A\bar{Y}, BX, CZ, AZ, B\bar{Y}, CX$ из шести вершин. Ясно, что в четырехмерном пространстве нельзя разместить пятимерный симплекс с этим одномерным остовом, поскольку каждые шесть точек обязательно линейно зависимы. Это указывает на наличие вершины фигуры конверсии внутри симплотопа, а не на его гранях. Эта вершина определяется уравнением

$$AY + BX + CZ = AZ + BY + CX.$$

В зависимости от суммарных тепловых эффектов диагоналей $A\bar{Y} - BX$, $A\bar{Y} - CZ$, $BX - CZ$ и диагоналей $A\bar{X} - BY$, $AZ - CX$, $BY - CX$, равновесие этой реакции будет сдвинуто в ту или иную сторону. При этом получим, конечно, разные стабильные комплексы. Поэтому в $\bar{\Pi}_L$ нужно включить сомножитель $(x_3 + x_4 + x_9)$, если треугольник $A\bar{Y}, BX, CZ$ нестабилен, или $(x_3 + x_5 + x_7)$ если стабилен. После умножения на $(x_2 + x_4 + x_9)$ получим произведение

$$\bar{\Pi}_L = x_1x_2x_6x_8 + x_1x_4x_6x_8 + x_1x_6x_8x_9 + x_1x_2x_7x_8 + x_1x_3x_4x_6 + x_5x_6x_8x_9.$$

После умножения на $(x_3 + x_5 + x_7)$ — произведение

$$\bar{\Pi}_L = x_1x_3x_6x_8 + x_1x_5x_6x_8 + x_1x_6x_7x_8 + x_1x_3x_4x_6 + x_5x_6x_8x_9 + x_1x_2x_7x_8.$$

Таким образом, для типа D возможны два варианта разбиения:

$CX, AY, BY, AZ, CZ - BX, CX, BY, AZ, CZ - BX, CX, AY, BY, AZ -$
 $CX, AY, BY, CY, CZ - BX, BY, AZ, BZ, CZ - AX, BX, CX, AY, AZ$

и

$BX, AY, BY, AZ, CZ - BX, CX, AY, AZ, CZ - BX, CX, AY, BY, CZ -$
 $AX, BX, CX, AY, AZ - BX, BY, AZ, BZ, CZ, - CX, AY, BY, CY, CZ.$

Появление в графе $L(x, u)$ полного максимального подграфа с числом вершин больше $(n + 1)$ указывает на наличие вершин фигуры конверсии, не лежащих в гранях симплота. Для выявления термохимического типа D

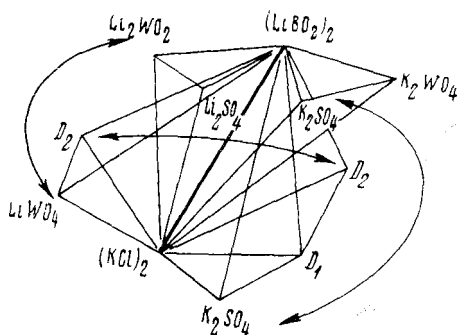


Рис. 2

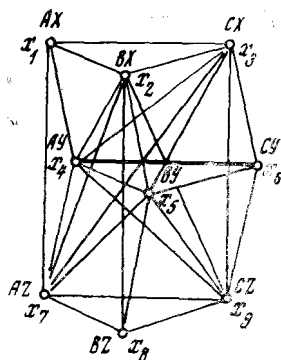


Рис. 3

Рис. 2. Схема сингулярной звезды системы $Li, K \parallel Cl, SO_4, WO_4, BO_2$

Рис. 3. Четырехмерный девятивершинный симплот с диагоналями (тип D)

нужно изучить эту точку конверсии. Произведение $\bar{\Pi}_L$ в общем виде выглядит так:

$$\bar{\Pi}_L = \Pi(x_i + x_j + \dots + x_h).$$

где $i, j, \dots, k$ — индексы вершин такого симплекса — нестабильной ячейки, у которой граница входит в стабильный комплекс, т. е. все грани его стабильны.

Разработанная методика разбиения диаграммы состава проверена на ряде многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями. Ввиду применения графов, она позволяет легко запрограммировать разбиение полиэдров с точками в графах любой размерности (диаграмм составов с комплексобразованиями различной сложности). Для решения такой задачи на ЭВМ требуется несколько секунд⁽¹²⁾. Разработанный метод, позволяет использовать графы и ЭВМ для разбиения полиэдров (диаграмм — состава) и является экспресс-методом исследования многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями.

Всесоюзный заочный политехнический институт
 Москва

Поступило
 2 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, ДАН, **127**, № 5 (1959). ² Н. С. Домбровская, Е. А. Алексеева, ЖНХ, **5**, 2612 (1960); **6**, 702 (1961); **9**, 5 (1964).
- ³ Н. С. Домбровская, Н. В. Хохлова и др., ЖНХ, **9**, 2339 (1964). ⁴ Н. С. Домбровская, В. И. Посыпайко и др., ДАН, **172**, № 5 (1967). ⁵ Н. С. Домбровская, Изв. сект. физ.-хим. анал., **17**, 79 (1947).
- ⁶ В. И. Посыпайко, Тр. инст. Всесоюз. заоч. политехнич. инст., Сборн. статей химико-технологич. фак., в. 32, 29 (1964). ⁷ Г. А. Бухалова, Докторская диссертация, Ростов-на-Дону, 1970.
- ⁸ А. Т. Краева, Тр. Московск. авиацион. инст. Прикладная многомерная геометрия, М., 1969. ⁹ В. И. Посыпайко, Н. С. Домбровская, ЖНХ, **7**, в. 3, 645 (1962).
- ¹⁰ А. А. Зыков, Теория конечных графов, Новосибирск, 1969. ¹¹ В. П. Радищев, Многокомпонентные системы. Монография, ИОНХ АН СССР, М., 1964.
- ¹² J. Weissman, Am. Math. Monthly, **69**, № 7 (1962).