

турного фактора (см. рис. 109, *в* и 111, *в*). Структурный аспект препика обсуждается в последние годы во многих работах. Считается, что появление этого физического феномена связано с тем, что в системе могут присутствовать два различных линейных масштаба. Один из них определяется ближайшим межатомным расстоянием, а другой возникает за счет специфических межатомных взаимодействий, приводящих к каким-либо дополнительным структурным мотивам, к “корреляциям на средних масштабах” [226]. В случае воды это водородные связи, образующие ажурную структуру, где вторым линейным масштабом является характерный размер полости в такой структуре. Поэтому второй линейный масштаб лучше проявляется именно в анализе корреляций межатомного пространства.

Плотная система одинаковых сферических частиц в этом смысле является уникальной. Она демонстрирует пример, где линейный масштаб корреляций пустот и самих атомов совпадает.

Итак, система атомов $\{A\}$ не единственный объект для структурного анализа. Система $\{D\}$ также может использоваться для этих целей. Так как центры интерстициальных сфер лежат в глубине межатомного пространства, то их анализ даст взгляд на структуру исследуемой атомной системы с точки зрения пустот.

Использовать систему $\{D\}$ для более сложного структурного анализа, например применить к ней еще раз метод Вороного—Делоне, вряд ли разумно. В ней содержится в 6—7 раз больше точек, чем в $\{A\}$, кроме того, некоторые точки в ней располагаются очень близко друг к другу.

11.3. Трехмерная упаковка Аполлония

После того, как метод Вороного—Делоне был обобщен на системы шаров разного размера, стало возможным применить его для построения трехмерной упаковки Аполлония. Для двумерного случая упаковка Аполлония хорошо знакома математикам. Более 2000 лет назад древнегреческий математик Аполлоний из Перга, принадлежащий Александрийской математической школе (см. книгу Мандельброта [232]), сформулировал свою знаменитую задачу — вписать круг между тремя произвольными кругами на плоскости. Иногда задачей Аполлония математики называют более общую проблему — построить окружность, касающуюся одновременно трех других окружностей на плоскости, где допускается, чтобы построенная окружность включала в себя исходные [62]. Однако для нас представляет интерес только вписанная.

В двумерном пространстве существуют достаточно простые алгоритмы решения задачи Аполлония [62, 233, 234]. Вписав круг между заданными, мы можем повторить процедуру, вписывая новую в оставшееся свободное место. Продолжая таким образом вводить все новые и новые круги, мы получим упаковку Аполлония.

В последние годы интерес к упаковкам Аполлония был обусловлен тем, что они обладают масштабной инвариантностью, т.е. являются фрактальными объектами. Изучение таких объектов было чрезвычайно популярным после появления книги [232]. Было найдено, что фрактальная размерность двумерных упаковок Аполлония изменяется от 1,35 до 1,55 в зависимости от способа построения [233—236]. Кроме того, эти построения используются и применительно к физическим задачам.

В работе [237] предложена модель заполнения пространства случайно возникающими и растущими сферическими каплями в предположении, что каждая из них растет с одинаковой скоростью до момента соприкосновения с какой-либо другой каплей. При реализации такой процедуры возникает “кинетический” вариант неупорядоченной упаковки Аполлония.

В работах [234, 236] построены упаковки с дополнительным условием, чтобы каждая окружность могла вращаться без проскальзывания в точках касания с соседями. Теоретическая возможность существования такого “подшипника” позволила авторам указанных работ высказать предположение, что аналогичное сложное вращение может иметь место, например, в тех случаях, когда тектонические платформы земной коры перемещаются друг относительно друга без землетрясения и выделения заметного количества энергии.

Однако перенос двумерной картины на трехмерные явления имеет больше иллюстративное значение. Поэтому возможность исследовать трехмерные упаковки представляет особый интерес. Метод Вороного—Делоне даст путь для их построения. Единственная проблема, которая здесь возникает, связана с тем, что на далеких итерациях процедуры в упаковке возникает все больше и больше маленьких шариков. Поэтому для получения больших моделей могут потребоваться значительные компьютерные ресурсы.

11.3.1. Процедура построения упаковки

Узлы S -сетки Вороного произвольной системы шаров определяют центры и радиусы вписанных сфер. Поэтому фактическое решение трехмерной задачи Аполлония происходит при построении S -сетки Вороного. Алгоритм построения этой сетки для системы шаров разных радиусов рассматривается в разделе 6.5.

После построения S -сетки Вороного мы имеем в руках полную информацию о всех вписанных (интерстициальных) сферах данной конфигурации шаров. Теперь мы можем превратить некоторые из этих сфер в новые частицы системы. При этом следует только следить за тем, чтобы новые шары не перекрывались друг с другом, так как сами интерстициальные сферы могут перекрываться между собой. После такого шага мы получим новую конфигурацию неперекрывающихся частиц. Число шаров и плотность новой конфигурации уже будет выше, чем у исходной. Далее построим S -сетку Вороного для новой конфигурации и получим новый набор интерстициальных сфер. Некоторые из

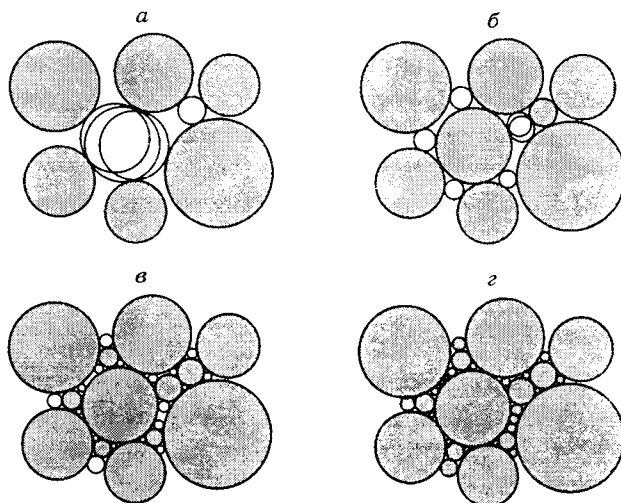


Рис. 112. Двумерная иллюстрация построения упаковки Аполлония. Для исходной конфигурации дисков определяются все интерстициальные сферы (*а*). Некоторые из них превращаются в новые частицы системы (из налагающихся интерстициальных сфер выбирается, например, наибольшая). Для получившейся конфигурации вновь определяются интерстициальные сферы (*б*). Часть из них, аналогично, превращается в новые частицы системы (*в*). Повторяя процедуру много раз, можно заполнить пространство сколь угодно плотно (*г*).

них вновь превратим в шары. Повторяя такую процедуру многократно, мы реализуем итерационный процесс получения упаковки Аполлония (рис. 112).

11.3.2. Модели

Трехмерные упаковки Аполлония были построены и проанализированы в работе [61]. Модели строились в кубе с периодическими граничными условиями. Наибольшее число частиц, достигнутое в моделях, было около 50 000. Это позволило приблизиться к степени заполнения пространства $\eta = 0,9$, стартуя от исходных конфигураций, содержащих 100 шаров. Указанные пределы не являются ограничением метода, а обусловлены возможностями компьютеров, имеющихся в то время в нашем распоряжении (PC-486, 16MB). Основное компьютерное время и оперативная память тратятся на построение S -разбиения Вороного.

Обсуждаемые ниже модели строились следующим образом. Для текущей конфигурации модели строилась S -сетка Вороного. Из всего массива найденных интерстициальных сфер принимались к рассмотрению только те, радиус которых был больше, чем некоторое заданное текущее значение r_{\min} . Среди этих интерстициальных сфер выбирались те, которые превращались в шары. Таким способом мы стремимся вставлять в упаковку в первую очередь шары наибольшего размера. Для того, чтобы вставить в упаковку все шары, радиус которых больше r_{\min} , приходилось делать несколько шагов процедуры, т.е. несколько

раз вводить новые шары и вновь рассчитывать набор интерстициальных сфер. Этот способ получения конфигураций удобен для анализа фрактальных свойств упаковки.

После того как все пустоты указанного размера r_{\min} полностью заполнены, для полученной конфигурации вычислялись количество частиц $N(r_{\min})$ и пористость $\varepsilon(r_{\min})$. Напомним, что $\varepsilon = 1 - \eta$, где η есть степень заполнения пространства. После этого заполнение модели продолжалось с уменьшенным значением r_{\min} . На первом шаге процедуры в качестве первого значения r_{\min} мы брали среднюю величину радиуса частиц в исходной конфигурации. Наименьшая величина r_{\min} , которую нам удалось достичь, равнялась 0,05 от среднего размера шаров в исходной конфигурации.

В наших расчетах использовались различные исходные конфигурации с разной плотностью и дисперсным составом. Как показали расчеты, структурные особенности исходной конфигурации проявляются только на первых шагах процедуры построения упаковки. Однако после большого числа шагов процедуры остаются только маленькие полости, и структура упаковки уже практически не зависит от исходной конфигурации.

Для анализа мы используем две модели, построенные из разных исходных конфигураций. Первая исходная конфигурация была построена путем случайного набрасывания сфер в модельный куб. Дисперсный состав сфер был задан гауссовским распределением радиусов шаров со средним значением $\bar{R} = 0,5$ и стандартным отклонением $\sigma = 0,05$. Конфигурация содержала 100 частиц, степень заполнения равнялась $\eta_1^0 = 0,300$. Вторая исходная конфигурация была получена из первой “сжатием” ее методом Монте-Карло до $\eta_2^0 = 0,550$. Использовались также исходные конфигурации из 2000 частиц с тем же дисперсным составом (см. ниже).

11.3.3. Фрактальные свойства

Для фракталов количество частиц $N(r_{\min})$, радиус которых превышает текущее значение r_{\min} , подчиняется закону

$$N(r_{\min}) \sim r_{\min}^{-D},$$

где D является фрактальной размерностью системы [232].

Имея компьютерную модель упаковки, легко непосредственно определить значение D , построив зависимость $N(r_{\min})$ от r_{\min} в логарифмических координатах. Из рис. 113 видно, что с уменьшением r_{\min} искомая зависимость выходит на прямую линию. Из тангенса угла наклона этой прямой определяем $D = 2,40$.

Фрактальную размерность можно оценить по-другому, исходя из пористости системы [232, 235]. В случае трехмерного фрактала имеет место соотношение

$$\varepsilon(r_{\min}) \sim r_{\min}^{-D+3},$$

задающее долю пустого пространства, остающегося в системе, если учитывать только частицы, радиусы которых больше, чем r_{\min} . Соответствующие зависимости для наших моделей также приведены на рис. 113. Фрактальная размерность, оцененная из них, оказалась равной 2,50. Совпадение этой величины с полученной из числа частиц $N(r_{\min})$ следует считать удовлетворительным, имея в виду сравнительно небольшую глубину изменения линейного масштаба в наших моделях: радиусы шаров различаются немногим более, чем в десять раз. Для оценки величины фрактальной размерности мы приняли $D = 2,45$. Для двумерных упаковок Аполлония, напомним, разные авторы указывают значения D от 1,3 до 1,5.

В процессе создания наших моделей было обнаружено, что среднее число граней \bar{f} на S -областях Вороного монотонно уменьшается с числом шагов нашей процедуры. Для исходных конфигураций шаров и на нескольких первых шагах процедуры мы имеем $\bar{f} = 14,5$, что близко к значению среднего числа граней многогранников Вороного для неупорядоченных упаковок одинаковых сфер. В конце наших расчетов значение \bar{f} уменьшалось до 10. Причину этого можно понять из рис. 114. Для двумерного случая показано, что на далеких шагах процедуры новая частица, включаемая в систему, имеет, как правило,

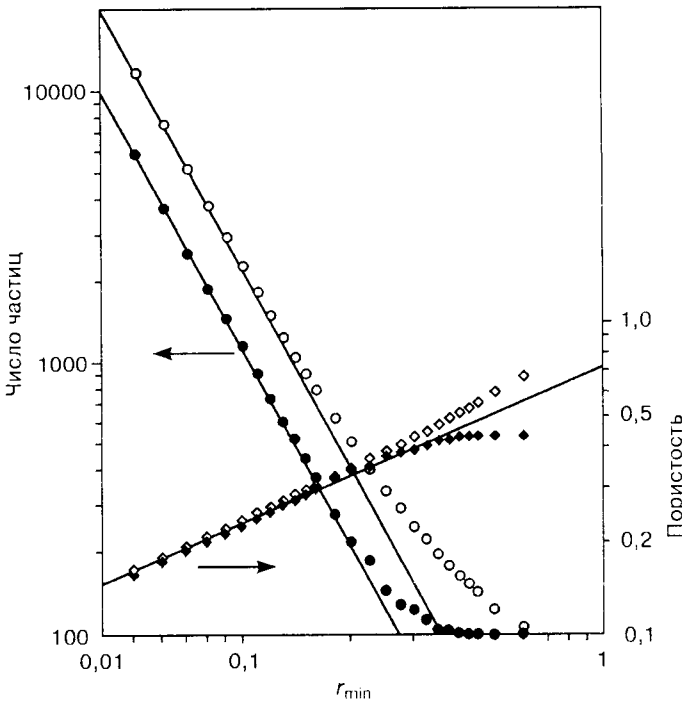


Рис. 113. Log-log зависимость числа частиц N (кружки) и пористости ϵ (ромбы) от минимального радиуса учитываемых частиц r_{\min} (см. текст). Светлые знаки относятся к модели, построенной из исходной конфигурации с низкой начальной плотностью $\eta_0^0 = 0,300$, темные --- для плотной исходной модели, $\eta_0^0 = 0,550$.

только три соседа, образующих грани S -области Вороного данной частицы. В результате топология S -сетки Вороного будет в пределе такой, как показано на вставке рис. 114. Эта картина напоминает ковер Серпинского [232], с той разницей, что в центре текущего треугольника всегда остается шестиугольник. В трехмерном случае, очевидно, новые частицы будут иметь только по четыре геометрических соседа и S -сетка Вороного будет представлять из себя аналогичный трехмерный ковер Серпинского.

Можно вывести формулу для среднего числа граней S -областей Вороного такой мозаики как функцию от числа итерационных шагов k процесса получения упаковки Аполлония. Используем следующие рассуждения. Для простоты в качестве исходного фрагмента S -сетки Вороного рассмотрим тетраэдр. На следующем шаге итерации мы превращаем каждую интересительную сферу при вершине сетки в шар. В результате вместо каждой вершины данного фрагмента S -области Вороного возникает новая четырехгранная S -область Вороного, имеющая четыре новых вершины S -сетки Вороного. Другими словами, на каждой следующей итерации вершина заменяется на четыре новых. При этом появляется все больше новых четырехгранников, но одновременно на имеющихся S -областях число граней увеличивается. Выписывая рекуррентные выражения для чисел граней, можно получить формулу для среднего числа граней на S -областях Вороного на данном фрагменте сетки Вороного:

$$\bar{f} = 2 \frac{4^{k+1} - 3^{k+1} - 1}{4^k - 1}.$$

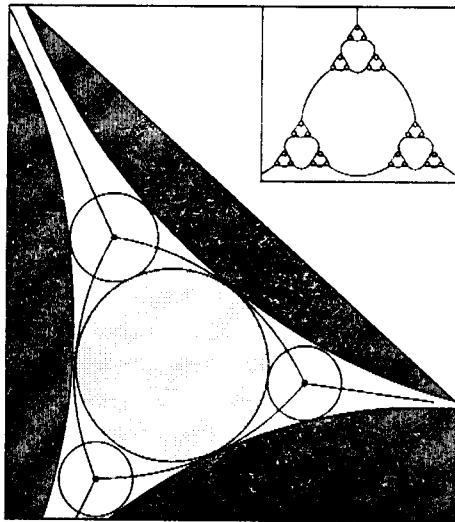


Рис. 114. Двумерная иллюстрация включения новых частиц на далеких шагах процедуры построения упаковки Аполлония. Новые частицы имеют всего лишь по три геометрических соседа (в трехмерном случае — четыре). В пределе далеких шагов сетка Вороного будет иметь вид, подобный изображенному на вставке.

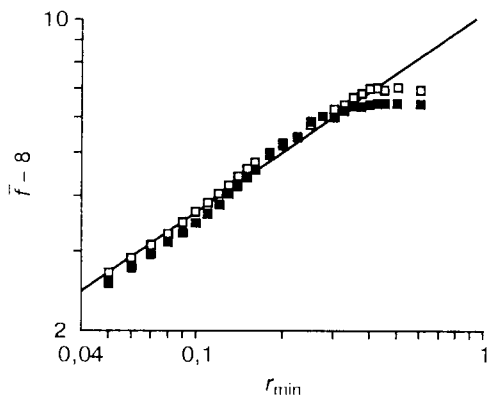


Рис. 115. Log-log зависимость среднего числа граней S -областей Вороного упаковки Аполлония от минимального радиуса учитываемых частиц r_{\min} . Светлые знаки относятся к модели, построенной из исходной конфигурации с начальной плотностью $\eta_1^0 = 0,300$, темные — для модели из $\eta_0^2 = 0,550$.

В пределе больших k эта формула не зависит от исходного фрагмента сетки Вороного. Поэтому ее можно с уверенностью отнести ко всей системе. Из полученной формулы следует, что с ростом k величина \bar{f} стремится к числу 8.

В двумерном случае также можно выписать аналогичную формулу. Там в пределе больших k среднее число граней полигонов стремится к 6. Это естественный результат для плоскости, так как, согласно теореме Эйлера, для любой мозаики полигонов, покрывающих плоскость, среднее число граней строго равно 6.

Для наших моделей мы вычислили среднее значение числа граней на S -областях Вороного $\bar{f}(r_{\min})$ как функцию граничного значения r_{\min} , т.е. при построении S -областей Вороного принимались во внимание только те шары модели, радиусы которых превышали величину r_{\min} . На рис. 115 приведена зависимость $\bar{f}(r_{\min}) - 8$ от r_{\min} в логарифмических координатах. С уменьшением r_{\min} она аппроксимируется линейной функцией с тангенсом угла наклона, равным 0,45.

11.3.4. Сверхплотные упаковки сферических частиц

Как известно, максимальная степень заполнения пространства, которую можно достичь, укладывая одинаковые шары, равна 0,74. Она достигается в плотнейших кристаллических структурах ГЦК и ГПУ. Для некристаллических упаковок также существует предельное значение степени заполнения, равное 0,64 [73, 238]. Для того чтобы получить более плотную упаковку, можно использовать шары разного размера, подбирая их так, чтобы полости между крупными шарами заполнялись более мелкими [239]. Используя принцип построения упаковки Аполлония, можно достичь степени заполнения η , сколь угодно близкой к единице. При этом, правда, потребуется очень много мелких частиц, а радиусы наименьшей и наибольшей будут различаться во много раз.

В реальной жизни область значений радиусов частиц всегда ограничена. Для некоторых систем различие может быть в несколько порядков, например, для частиц угля, из которых прессуют брикеты для приготовления кокса [240]. Для керамических и металлических порошков различие бывает в 10—20 раз [241—243], а для атомарных систем радиусы частиц различаются обычно не

более чем в 2—3 раза. Общего решения вопроса о том, какова предельная степень заполнения пространства для полидисперсных смесей при заданных минимальном и максимальном радиусах используемых частиц, до сих пор не существует. Исследования в этом направлении были направлены главным образом на бинарные и мультикомпонентные системы [244—246].

Для изучения дисперсионного состава в системах, где число малых частиц превалирует, обычно используют не само распределение числа частиц по размерам $n(r)$, а распределение “весового” содержания частиц

$$m(r) = \frac{3}{4} \pi r^3 n(r).$$

На рис. 116 приведены такие распределения для двух наших упаковок Аполлония, заполненных до $r_{\min} = 0,05$. Степень заполнения упаковок получилась примерно одной и той же, $\eta_1 = 0,856$ и $\eta_2 = 0,862$, для моделей, полученных соответственно из менее и более плотной исходной конфигурации.

Для уменьшения “шума” на распределениях в области “крупных” частиц (основная часть которых есть частицы исходной конфигурации) были использованы большие исходные конфигурации, содержащие по 2000 частиц. Однако в этом случае мы могли заполнить упаковку только до величины $r_{\min} = 0,2$, так как общее число частиц в модели становится очень большим. Для того чтобы

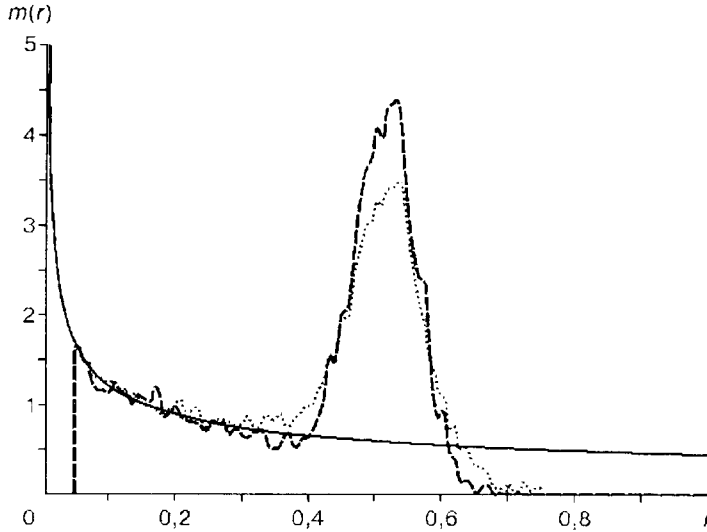


Рис. 116. Весовое содержание частиц $m(r)$ в упаковках Аполлония в зависимости от радиуса частиц. Пунктирная и штриховая линии соответствуют моделям, полученным из исходных конфигураций, имеющих разную плотность (см. текст). Сплошная линия рассчитана по формуле $m(r) = r^{-0,45}$, описывающей асимптотическое поведение распределения $m(r)$ для упаковки Аполлония в пределе малых r с использованием значения фрактальной размерности упаковки $D = 2,45$.

рассмотреть область мелких частиц (достичь $r_{\min} = 0,05$), приходится стартовать от меньших исходных конфигураций, содержащих по 100 частиц. Приведенные на рис. 116 распределения получены сшивкой соответствующих частей распределений при $r_{\min} = 0,2$.

Систематические различия распределений в области крупных частиц ($r > 0,3$) обусловлены различием структуры исходных конфигураций. При $r < 0,3$ поведение $m(r)$ оказывается практически одинаковым для обеих моделей. Как показали дополнительные расчеты, $m(r)$ в этой области нечувствительна также и к дисперсному составу исходных конфигураций. Были опробованы как более широкие распределения шаров по размерам, так и монодисперсное.

Рассматривая упаковку Аполлония как фрактальную систему с размерностью D , можно выписать формулу для асимптотического поведения $m(r)$ при малых r :

$$m(r) \sim r^{-D+2}.$$

На рис. 116 видно, что наши модели при малых r хорошо описываются этим теоретическим законом со значением $D = 2,45$.

Упаковка Аполлония дает по своей сути наиболее оптимальное заполнение пространства, которое, однако, трудно реализовать в реальных системах. При перемешивании смеси частиц разного размера всегда происходит разделение (сегрегация) частиц по размерам. Мелкие частицы “не желают” искать для себя узких полостей, а предпочитают объединяться, занимая сравнительно большие области между крупными частицами. Некоторое отношение к процедуре Аполлония имеют процессы, когда частицы зарождаются сами и увеличиваются до встречи с другими частицами [237]. Такое бывает, например, в пересыщенном растворе, где спонтанно возникают и растут зародыши твердой фазы.

11.4. Иерархия пор в плотных и рыхлых упаковках

Перейдем к задачам, требующим более детального исследования структуры межчастичного пространства. В этом случае приходится использовать всю полезную информацию, содержащуюся в разбиении Вороного—Делоне.

Структура и распределение пор важны для различных аспектов транспорта вещества в пористых материалах. Существенным моментом для процессов массопереноса является тот факт, что здесь переплетены структурные задачи на “микро” и “макро” уровнях [247—249]. С одной стороны, необходимо иметь ясное представление о строении индивидуальных полостей, с другой, — приходится работать со всей системой пор, которая фактически представляет собой уже макроскопический объект.

В теоретических исследованиях обычно делается акцент только на одну из этих задач, а другую рассматривают в самом грубом приближении. Причина этого вполне понятна. Количественное описание микроструктуры пор возможно только в самых простых случаях. Например, в системах, состоящих из сфе-

рических частиц, простейшие поры образованы конфигурациями из нескольких шаров. В ранних работах на эту тему в качестве типовых конфигураций выбирались элементарные кристаллические ячейки той или иной решетки [247]. Для такой ячейки легко вычислить принадлежащий ей объем, радиусы узких горл (окон) и другие геометрические характеристики. Однако распространение кристаллических ячеек на весь образец весьма проблематично, потому что все интересные объекты исследования имеют некристаллическую структуру. В другом подходе изначально закладывается представление о единой системе пор. Это делается с помощью некоторой сетки, пронизывающей образец. Узлы сетки играют роль полостей, а связи представляют каналы между ними. Здесь возникают свои проблемы. Во-первых, встает вопрос о микроструктуре полостей, определяемых узлами и связями сетки, во-вторых, не ясно, каким образом выбирать саму сетку. Детальная структура пор в этом подходе обычно не обсуждается, а в качестве сеток используются наиболее простые кристаллические решетки. Для характеристик узлов и связей формально задаются некоторые распределения. Однако все эти простые допущения позволяют использовать простые гидродинамические формулы, а также приемы и идеологию теории перколяции [250, 251].

С помощью компьютерного моделирования и нашего геометрического подхода можно в равной степени рассматривать обе стороны проблемы, не связывая себя какими-либо идеальными построениями типа кристаллической ячейки или абстрактной сетки из трубок. Анализ конкретной системы частиц, полученной в компьютерном эксперименте, дает возможность рассматривать как микроструктуру (локальное расположение частиц), так и всю систему целиком. Приведем недавние результаты такого исследования, где изучались большие модели плотной и рыхлых упаковок сферических частиц одинакового размера [252].

11.4.1. Модели

Каждая наша модель представляет ансамбль из 8000 сферических частиц в кубе с периодическими граничными условиями. Сначала в модельный куб случайно набрасывались, избегая перекрывания друг с другом, указанное количество одинаковых сфер. Реально с помощью такой процедуры удается достичь степени заполнения пространства η порядка 0,3, что соответствует значению пористости $\varepsilon = 1 - \eta = 0,7$. Кроме того, не все частицы в такой модели находятся в контакте друг с другом, многие из них “висят” в пространстве, что недопустимо с физической точки зрения. Для получения более реалистичных моделей необходимо отрелаксировать исходные конфигурации.

Для этой цели между нашими сферами было включено леннард-джонсовское взаимодействие, и релаксация системы проводилась методом Монте-Карло. Сначала, для того чтобы получить нужную плотность, расчет проводился в NPT-ансамбле, т.е. при постоянном давлении нашей леннард-джонсовской сис-

темы. На этом шаге увеличивалась плотность системы. После того как нужная плотность была достигнута, дальнейшая релаксация проводилась в NVT-ансамбле. На этом этапе объем системы, а вместе с ним и плотность, сохраняются неизменными. Параметр T (температура) в обоих процессах оставался постоянным и принимался равным нулю. Для метода Монте-Карло это означает, что каждая очередная конфигурация системы, получаемая после случайного смещения частиц, принималась только в том случае, если полная энергия системы

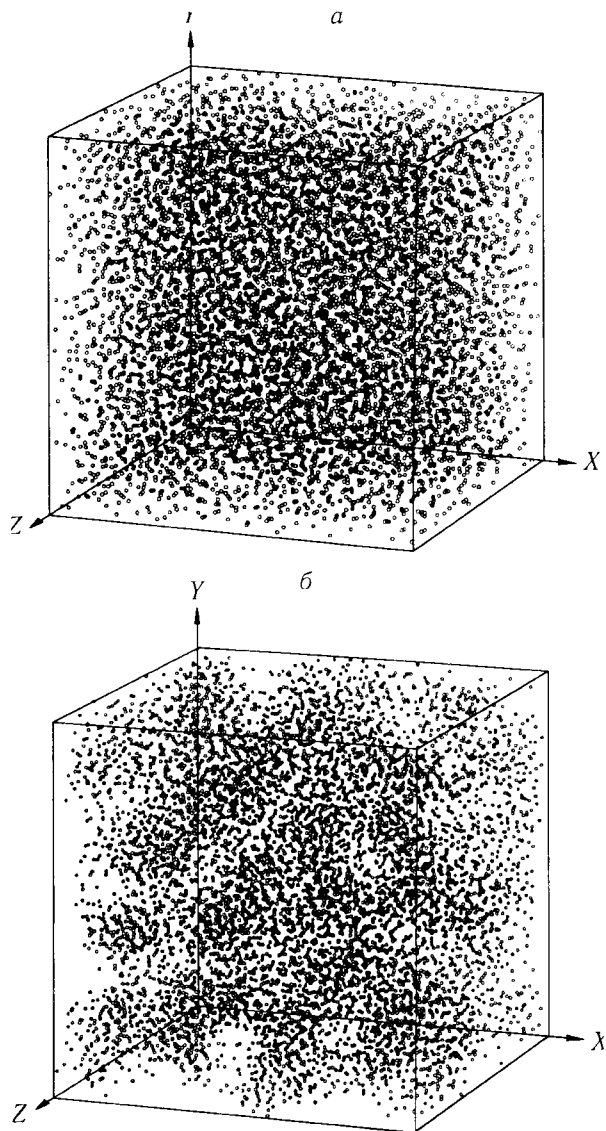


Рис. 117. Иллюстрация исследуемых моделей: плотная $\epsilon = 0,41$ (а), рыхлая $\epsilon = 0,63$ (б). Каждая модель содержит 8000 частиц внутри модельного бокса. Кружками отмечены центры частиц.

уменьшалась. Процесс релаксации заканчивался, когда энергия системы стабилизировалась. При этом каждая частица оказывается расположенной вблизи своего локального минимума энергии.

Для геометрического анализа пор в наших моделях необходимо задать определенный диаметр частиц. Для леннард-джонсовских частиц с этой целью обычно используется положение минимума потенциала, которое мы и принимаем здесь за диаметр каждой частицы D . Отметим, что введя диаметр, мы снова перешли к системе шаров. Однако теперь некоторые из них немного перекрываются (центры некоторых леннард-джонсовских частиц могут быть на расстоянии меньше, чем D). Это приводит к некоторому завышению величины степени заполнения пространства, однако эти перекрывания незначительны и не влияют на результаты анализа моделей.

На рис. 117 показаны две модели, на примере которых проводится анализ, более плотная, $\epsilon = 0,41$, и рыхлая, $\epsilon = 0,63$. Изображен модельный куб и указаны центры содержащихся в нем частиц. Видно, что в плотной системе частицы располагаются более или менее гомогенно, а в рыхлой видны явные неоднородности, связанные с наличием больших пустот в данной конфигурации.

11.4.2. Представление пор

Исходным построением для анализа пор является симплекс Делоне. Он определяется четверкой взаимно ближайших шаров и представляет собой тетраэдр с вершинами на центрах этих шаров (см. рис. 102). С помощью симплекса Делоне определяется простейшая (симплициальная) полость: пустой объем, заключенный между этой четверкой шаров. Разбиение Вороного—Делоне дает связность всех симплексов, поэтому сложные (составные) поры можно представлять в виде кластеров из симплексов (см. рис. 103 и раздел 3.3.2).

Таким образом, в рамках подхода Вороного—Делоне вычисляются элементарные (симплициальные) полости и с их помощью представляется все пустое пространство между шарами. В результате мы получаем возможность исследовать поры и зависящие от них физические свойства модели как на микро-, так и на макроуровне.

11.4.3. Анализ симплициальных полостей

На рис. 118 для моделей, показанных на рис. 117, рассчитаны распределения радиусов окон симплициальных полостей. При малых значениях радиуса для каждой из моделей видны два характерных пика. Они связаны с наличием тетраэдрических и октаэдрических конфигураций в укладке частиц. Первый максимум, расположенный примерно на $0,08D$, соответствует проходам между плотными тройками шаров. Второй максимум лежит примерно на $0,2D$, что соответствует радиусу сферы, вписанной внутрь октаэдрической полости. Для рыхлой модели отметим длинный хвост, затянутый в сторону больших радиусов. Он указывает на присутствие больших пустот. Видно, что с заметной ве-

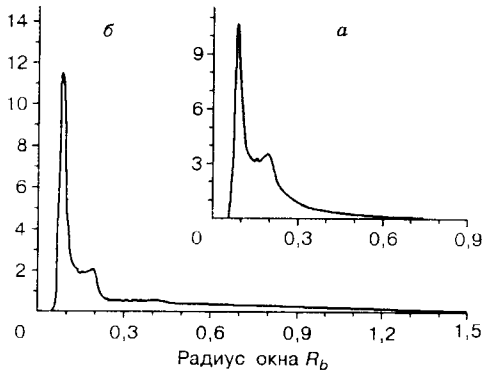


Рис. 118. Распределение радиусов окон симплициальных полостей для плотной (а) $\epsilon = 0,41$ и рыхлой (б) $\epsilon = 0,63$ упаковок сферических частиц, показанных на рис. 117. За единицу длины выбран диаметр частиц D .

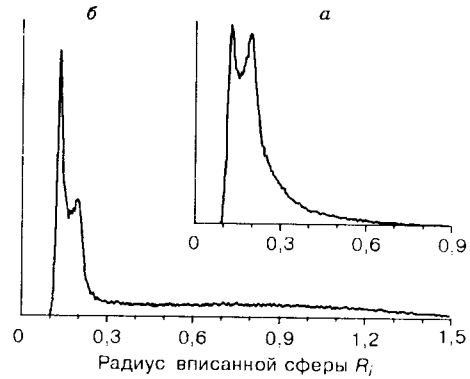


Рис. 119. Распределение радиусов интерстициальных сфер для плотной (а) и рыхлой (б) моделей (см. рис. 117).

роятностью имеются окна с радиусами до $1,4D$, хотя в единичных количествах встречаются радиусы до $2,0D$.

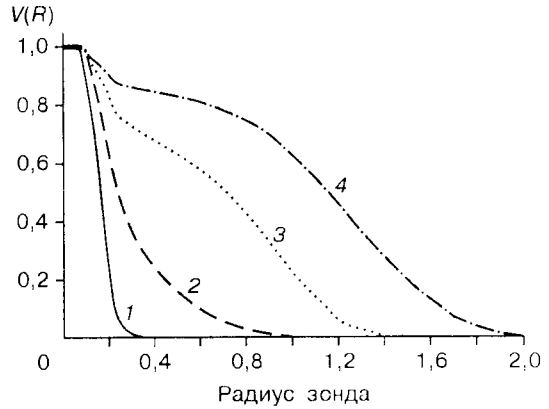
На рис. 119 показаны распределения для радиусов интерстициальных сфер (вписанных внутрь симплициальных полостей). Они похожи на распределения рис. 113. Максимумы на малых радиусах отвечают тем же тетраэдрическим и октаэдрическим конфигурациям.

11.4.4. Интегральный анализ пор

Задача нахождения пор, доступных зонду данного размера, сводится к расчету кластеров из симплициальных пор, объединенных окнами, сквозь которые может пройти указанный зонд. Формально эта задача относится, как отмечалось, к проблеме связей на сетке Вороного. На этом пути можно изучать иерархию пор, т.е. последовательно рассмотреть все поры в образце в зависимости от радиуса зонда R . При больших значениях R выявляются самые большие поры. При уменьшении R мы добавляем к ним новые области межшарового пространства. При некотором критическом значении $R = R_c$ возникнет перколяционный кластер, т.е. зонд такого размера уже сможет пройти сквозь образец. Далее уменьшая R , мы будем подключать все новые и новые симплициальные полости, пока не исчерпаем все пустое пространство внутри модели.

На рис. 120 показана доля объема пор, доступных для зонда, как функция от его радиуса R для моделей с разной плотностью (пористостью). Отметим, что объем поры мы определяем как сумму объемов симплициальных полостей, составляющих данную пору. При этом объем симплициальной полости рассчитывается как объем соответствующего симплекса Делоне за вычетом объема частей шаров, входящих в этот симплекс.

Рис. 120. Доля доступного пустого объема в зависимости от радиуса зонда для упаковок сферических частиц с различной плотностью: $\epsilon = 0,25$ (1), $\epsilon = 0,41$ (2), $\epsilon = 0,51$ (3), $\epsilon = 0,63$ (4).



Такое последовательное выделение пор имеет тесную аналогию с экспериментальными методами исследования структуры пор: ртутной порометрией (вдавливание несмачивающей жидкости в образец), капиллярной конденсацией или десорбцией смачивающей жидкости [253]. Кривые на рис. 120 показывают долю объема всех пор, доступных для размещения зонда текущего радиуса R . Подчеркнем, что часть из них, а до порога перколяции ($R > R_c$) — все они являются только потенциально доступными, так как для реальной интрузии необходим путь, по которому зонд может достичь пору.

На рис. 121 на примере рыхлой модели показывают изменение объема для перколяционного кластера. Эта кривая возникает скачком при $R = R_c$, так как в момент своего появления перколяционный кластер уже имеет собственный ненулевой объем. Значение критического радиуса для этой модели, усредненное по трем независимым реализациям модели, $R_c = (1,07 \pm 0,05)D$.

В плотных моделях значительная доля пустого объема находится внутри тетраэдрических и октаэдрических полостей. Больших пор здесь сравнительно мало. Поэтому мал и критический радиус зонда. В рыхлых моделях имеется много пор, в которые можно вставить зонд, радиус которого на порядок больше, чем характерный размер полостей между шарами в плотной упаковке. Основной объем пор приходится именно на такие поры, и перколяция возникает при больших радиусах.

11.4.5. Дифференциальный анализ пор

Интересной характеристикой порового пространства является производная от кривой интрузии (см. рис. 121, б).

Рассмотрим картину, получающуюся для перколяционного кластера (сплошные линии). Следует отметить большие значения производных, т.е. высокую скорость приращения объема перколяционного кластера сразу после порога перколяции. Это связано с тем, что к моменту появления перколяционного кластера в образце имеется много потенциально доступных пор. Для рыхлой модели они содержат примерно 20 % объема всего пустого пространства,

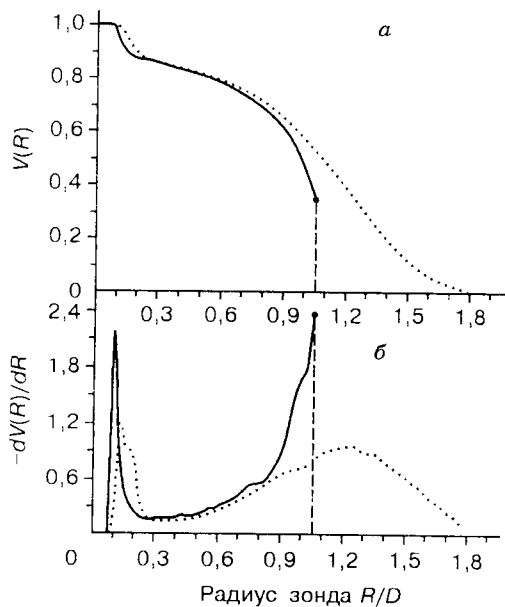


Рис. 121. Доля пустого пространства, доступного для зонда, как функция от радиуса зонда (*a*) и ее производная (*б*) для рыхлой модели. Пунктирные линии — для всех пор в образце, где смог бы поместиться заданный зонд. Сплошная линия — только для перколяционного кластера. Критическое значение радиуса зонда $R_c = 1,06D$.

что видно из сравнения сплошной и пунктирной кривых на рис. 121, *a*. При уменьшении радиуса зонда эти поры начинают воссоединяться с перколяционным кластером, вызывая быстрое увеличение его объема. Однако “запас” таких пор скоро истощается и рост перколяционного кластера замедляется. В дальнейшем его объем прирастает медленно за счет все более мелких пор.

Отметим, что рассмотренный механизм эффективного прироста объема перколяционного кластера за счет потенциально доступных больших пор может проявляться в экспериментальной порометрии и приводить к появлению пика на дифференциальной кривой. Действительно, объем ртути, внедренной в образец при некотором давлении, можно трактовать как объем нашего перколяционного кластера для вполне определенного значения радиуса зонда. Для ртутной порометрии роль зонда играет ртутный мениск, радиус которого обратно пропорционален давлению. При повышении давления ртути после достижения порога перколяции начнется эффективное заполнение больших пор, которые до этого были изолированы для ртути. После того как большинство таких пор заполнится, дальнейшее внедрение ртути в образец замедлится. В результате на дифференциальной кривой может появиться пик, природа которого имеет обсуждаемую “перколяционную”, причину. Этот момент следует подчеркнуть особо, так как экспериментально наблюдаемые пики на дифференциальной кривой обычно связывают именно с наличием пор соответствующего размера. Однако в данном случае местоположение такого пика не связано с преимущественным наличием в образце пор определенного размера. В подтверждение этому отметим, что на распределении радиусов вписанных сфер на рис. 119, *б* отсутствует какая-либо особенность при значении R порядка $1,0D$, которое соответствует положению максимума дифференциальной кривой на рис. 121, *б*.