

ЭКСТРЕМУМ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА

П. С. Гринчук, О. С. Рабинович*

*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 22 апреля 2002 г.

Численными и аналитическими методами исследованы внутренняя и внешняя поверхности перколяционного кластера, а также полная поверхности всей перколяционной системы. Численное моделирование проведено методом Монте-Карло для задач перколяции по узлам и по связям на квадратной и на простой кубической решетках. На основе вероятностного подхода получены аналитические выражения, которые с хорошей точностью описывают поведение указанных поверхностей. Показано, что как внешняя, так и полная площадь поверхности перколяционного кластера, а также полная площадь поверхности всей перколяционной системы имеют максимум при определенной (в общем случае различной) доле занятых узлов (для задачи узлов) либо связей (для задачи связей). Обсуждаются два примера технологических процессов, генерация тока в топливном элементе и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в гетерогенных конденсированных системах, в которых поверхность перколяционного кластера играет важную роль.

PACS: 64.60.Ak, 02.50.-r

1. ВВЕДЕНИЕ

Для большого числа физических и химических процессов важную роль играет межфазная поверхность участвующих в них компонентов. Ее величина существенна в тепло- и массообменных процессах, при протекании многих химических реакций и т. д. Компоненты (фазы), участвующие в таких процессах, могут иметь как детерминированную, так и случайную структуру. Рассмотрению последнего случая посвящена данная работа. Одной из основных моделей, адекватно описывающих геометрические свойства структурно-разупорядоченных систем, является теория перколяции [1]. Главная особенность таких систем связана с возможностью осуществления в них геометрического фазового перехода, т. е. перехода с образованием бесконечного (перколяционного) кластера (далее ПК).

Ниже рассмотрим два примера систем, в которых поверхность образующегося ПК играет существенную роль. Первая из таких систем — это топливный элемент. Важнейшей частью топливного эле-

мента является пористый электрод. Одна из основных проблем в теории пористых электродов состоит в определении условий, при которых можно свести вместе на развитой внутренней поверхности электрода всех участников электрохимического процесса: реагенты, ионы, электрический ток (электроны), катализатор и отвести полезные или побочные продукты электрохимической реакции. При этом важно, чтобы электрохимический процесс простирался на макроскопические, по сравнению с микроскопическими характерными размерами пористой среды, расстояния.

Однако существует ограничение, связанное с малой скоростью переноса топлива (газа) к поверхности электрода сквозь электролит. Ограничение это обусловлено диффузионным механизмом переноса молекул газа в жидкости. В то же время хорошо известно, что в отдельно взятой поре основная часть тока генерируется в области мениска, где пленка электролита уже достаточно тонкая для диффузии газа, а электрическое сопротивление ее еще невелико. Поэтому для получения большего тока желательно иметь как можно большее удельное чис-

*E-mail: gps@hmti.ac.by

ло таких менисков («трехфазных» границ газ (водород)–электролит–электрод). Однако при этом необходимо принимать во внимание одно обстоятельство — электрическая цепь должна быть замкнута по ионной составляющей тока. Последнее означает, что внутри электролита должна существовать связанная система из заполненных электролитом пор (перколяционный кластер). Именно этот кластер играет ключевую роль при генерации тока. Изолированные со всех сторон капельки электролита (конечные кластеры), если таковые окажутся в электроде, не будут давать вклада в суммарную генерацию тока топливным элементом, так как в них ток по ионной составляющей будет разомкнут. При этом все «полезные» электрохимические реакции будут наиболее интенсивно протекать вблизи упоминавшейся выше «трехфазной» границы. Это означает, что электрохимическая активность (снимаемый ток) будет пропорциональна площади данной межфазной поверхности. Полезная поверхность раздела трех фаз будет, в свою очередь, пропорциональна внешней поверхности ПК из заполненных электролитом пор, так как только данная поверхность будет участвовать в непрерывном процессе генерации тока. Так, если внутри ПК окажутся газовые «пузыри», то поверхность таких пузырей, которая является внутренней поверхностью ПК в этом случае, перестает участвовать в генерации тока по истечении некоторого времени, так как в эти области не будет поступать необходимый для электрохимической реакции газ. Таким образом, в данном случае возникает следующая задача оптимизации: необходимо найти такую степень насыщенности пористого электрода электролитом, при которой площадь внешней поверхности образующегося перколяционного кластера максимальна. Отметим, что задача о распределении жидкости внутри пористого тела может быть сведена к задаче перколяции по связям [2, 3].

В качестве второго примера рассмотрим самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в гетерогенной конденсированной системе (в смеси порошков), который является одним из наиболее эффективных и технологичных методов получения широкого круга неорганических соединений, в частности, интерметаллидов [4]. В настоящее время при исследовании процессов горения в гетерогенных системах наблюдается ряд явлений и эффектов, которые можно объяснить, только приняв во внимание случайную структуру таких систем [5–8]. Ниже мы вкратце обсудим вопрос о влиянии геометрической случайности на межфазную поверхность и связанные с ней процессы в таких системах.

В реакциях горения (за исключением экзотермического распада некоторых соединений) обычно участвуют горючее и окислитель, которые необходимо смешать на молекулярном уровне для протекания реакции. Если горючее и окислитель находятся в газообразном состоянии, то во многих случаях смешать их удастся еще до начала реакции. Если же компоненты находятся в конденсированном состоянии, то такого перемешивания добиться практически невозможно. В этом случае при протекании реакции становится существенной межфазная поверхность компонентов. В смесях, состоящих из неплавящихся при горении частиц (например, Ta–C), взаимодействие между последними осуществляется посредством твердофазной диффузии. Поэтому в таких системах для протекания реакции в произвольной частице одного порошка необходим ее механический контакт хотя бы с одной частицей другого порошка. Для распространения же реакции на макроскопические по сравнению с размерами отдельной частицы расстояния необходимо наличие двух ПК из частиц как первого, так и второго сортов. В этом случае максимальной конверсии компонентов можно добиться тогда, когда поверхность контакта двух данных кластеров максимальна. Отметим, что эта поверхность, по определению, совпадает с внешней поверхностью перколяционного кластера. Если же при горении компонентов в смеси один из них плавится (например, системы Ti–C, Zr–C), то определяющим фактором для протекания реакции будет взаимное расположение частиц до ее начала, так как расплавленная частица сможет растечься только в малой окрестности возле своего начального положения. Если плавящегося компонента достаточно для того, чтобы заполнить все или почти все свободное поровое пространство, то в реакции будет участвовать полная поверхность перколяционной системы, состоящая из поверхности ПК и поверхностей всех конечных кластеров, образованных частицами нерасплавленного компонента. Если же плавящегося компонента в системе мало, то на протекание реакции будет влиять только поверхность ПК.

Для монодисперсной смеси порошков геометрическую случайность можно моделировать классической задачей перколяции по узлам. При этом смеси порошков A и B ставится в соответствие пространственная решетка, каждый узел которой занят либо частицами сорта A с вероятностью p , либо частицами сорта B с вероятностью $(1 - p)$. Здесь p — это числовая доля частиц A в смеси, которая может быть связана с объемной долей данных частиц при помощи построения Шера–Заллена [9]. Тогда за-

дача оптимизации СВС в гетерогенных конденсированных системах формулируется следующим образом: необходимо найти такое соотношение концентраций исходных компонентов смеси, при котором соответствующая межфазная поверхность, а следовательно, и степень конверсии будут максимальны. Вопрос о том, максимум какой именно поверхности необходимо находить в каждом конкретном случае, обсуждался выше.

Важно отметить, что если речь идет о внешней поверхности ПК, то ее экстремум для одного ПК может быть достигнут только в области, в которой может существовать ПК из частиц другого сорта. Указанное условие выполняется, если $p_c \leq p_m \leq 1 - p_c$, где p_m — точка, в которой поверхность максимальна, p_c — порог перколяции. Из этого неравенства вытекает условие для порога перколяции на моделирующей решетке: $p_c \leq 0.5$. В двумерном случае это условие выполняется только для треугольной решетки (в задаче узлов) и для квадратной решетки (в задаче связей), причем только в одной точке — пороге перколяции ($p_c = 0.5$ [10]). В трехмерном же случае это условие выполняется для всех регулярных решеток.

Отметим еще несколько обстоятельств, которые косвенно подтверждают важную роль межфазной поверхности в СВС. Как указывается в ряде экспериментальных работ [11–13], во многих гетерогенных конденсированных системах не происходит полной конверсии компонентов в СВС-процессах. Одной из причин этого является статистическая неоднородность таких смесей. Так, даже при очень хорошем перемешивании исходных компонентов, взятых в стехиометрической пропорции, далеко не каждая частица будет иметь по соседству частицу другого сорта. Невозможно получить систему, в которой разнородные частицы будут расположены, например, в шахматном порядке. Частицы одного порошка в смесях с другими частицами в большей или меньшей степени всегда проявляют тенденцию к кластеризации. Поэтому некоторые из них после перемешивания не имеют среди своих соседей частиц другого сорта, т. е. межфазная поверхность (площадь контакта) реагентов оказывается значительно меньше, чем теоретически возможная поверхность для случая периодической («шахматной») упаковки. Избыточное содержание одного из компонентов в зоне реакции приводит к ее сильному торможению с ростом глубины превращения и, в конечном итоге, к неполной конверсии исходных компонентов в СВС-процессе [14]. Обратим внимание на еще один экспериментальный факт. Как известно, СВС воз-

можно провести только в определенных концентрационных пределах [11, 15]. Если концентрация одного из компонентов ниже некоторой пороговой, то СВС вообще не удается инициировать. С одной стороны, это связано с уменьшением экзотермичности реакции при уменьшении содержания одного из порошков. Но, как указано в [11], другой причиной данного эффекта является уменьшение площади контакта между реагентами, которое становится критическим при малых концентрациях одного из них. Более того, возможной причиной этого эффекта может являться и отсутствие ПК из частиц компонента, находящегося в недостатке, который может оказаться необходимым для распространения реакции по всему образцу.

Таким образом, целью работы является исследование на основе перколяционных моделей площадей межфазных поверхностей двухкомпонентных гетерогенных систем.

2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА

Задача узлов

Рассмотрим пространственную решетку и допустим, что некая жидкость может протекать от одного узла к другому по трубам, которые мы будем называть связями. Вводя в эту систему различным образом стохастические элементы, получим задачу перколяции по узлам, либо перколяции по связям. Так, для задачи узлов при растекании по решетке жидкости все связи полагают пронизаемыми для жидкости, а узлы либо перекрытыми, либо неперекрытыми (с определенной вероятностью). В задаче же связей все узлы пронизаемы для жидкости, а портится часть связей. Прежде всего отметим, что в этих задачах полагается, что элементы с разными свойствами (занятые либо незанятые, пронизаемые либо непроливаемые узлы или связи) распределены в решетке абсолютно хаотично и, следовательно, вероятность того, что произвольно выбранный элемент обладает данным свойством, равна доле таких элементов в решетке и не зависит от того, каким свойством обладают соседние с ним элементы. Из предположения о хаотичности распределения следует, что каждый узел (связь) в решетке с равной вероятностью p является занятым, а с вероятностью

$(1 - p)$ — незанятым, где p — это доля занятых узлов (связей) в решетке.

В качестве меры поверхности любого кластера перколяционной системы традиционно используются две величины — периметр либо «энергия» [16]. Так, для задачи узлов периметр кластера — это число незанятых узлов решетки, которые не принадлежат кластеру, но отделены от принадлежащих ему только одной длиной связи. «Энергия» же определяется как число соседних узлов (число пар), один из которых занят (принадлежит кластеру), а другой свободен.

Покажем, что поверхность ПК действительно ведет себя экстремальным образом. Рассмотрим регулярную d -мерную решетку с координационным числом z , доля занятых узлов которой равна p . Пусть на решетке образовался ПК и доля принадлежащих ему узлов решетки равна $P_\infty^{(s)}(p)$. Данная величина одновременно равна вероятности того, что произвольный узел принадлежит ПК.

Рассмотрим комплекс условий, при выполнении которых произвольный узел решетки может принадлежать полному периметру ПК. Во-первых, рассматриваемый узел должен быть незанятым (вероятность $(1 - p)$) и, во-вторых, среди z его соседей хотя бы один узел должен принадлежать ПК. Будем говорить, что на произвольном узле произошло событие Ω_j , если любые j из z узлов, соседних с данным, принадлежат ПК (вероятность $[P_\infty^{(s)}(p)]^j z! / (j!(z - j)!)$, где $z! / (j!(z - j)!)$ — число сочетаний из z узлов по j), а $(z - j)$ остальных узлов либо незаняты, либо принадлежат произвольным конечным кластерам (вероятность $[1 - P_\infty^{(s)}(p)]^{z-j}$). Отметим, что мы имеем право перемножать вероятности элементарных событий, относящихся к отдельным узлам, благодаря обсуждавшемуся выше предположению об абсолютной хаотичности их распределения на решетке. Тогда вероятность наступления события Ω_j определяется следующим выражением:

$$P(\Omega_j) = \frac{z!}{j!(z - j)!} [P_\infty^{(s)}(p)]^j [1 - P_\infty^{(s)}(p)]^{z-j}. \quad (1)$$

Узел принадлежит периметру ПК (событие D), если он не занят и если на нем произошло любое из событий Ω_j для j от 1 до z . Так как события Ω_j являются попарно несовместными, условная вероятность $P(D/\Omega_j) = 1$. Используя формулу полной вероятности, для периметра ПК в расчете на один узел решетки с учетом полученных соотношений можно записать следующее выражение:

$$\begin{aligned} S_\infty^{(s)}(p) &= (1 - p) \sum_{j=1}^z P(\Omega_j) P(D/\Omega_j) = \\ &= (1 - p) \sum_{j=1}^z \frac{z!}{j!(z - j)!} [P_\infty^{(s)}(p)]^j [1 - P_\infty^{(s)}(p)]^{z-j} = \\ &= (1 - p) \left\{ 1 - [1 - P_\infty^{(s)}(p)]^z \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Важно отметить, что полученное соотношение справедливо для любого z . Данная величина в предлагаемом подходе определяет только число слагаемых, которые необходимо просуммировать в уравнении (2). Применение же вероятностного подхода оправдано тем, что число узлов в решетке, по которому происходит усреднение, макроскопически велико. Отметим также, что в [17, 18] методом Монте-Карло исследовался периметр S больших кластеров вблизи порога перколяции для $d = 2$. В согласии с теоретическими предсказаниями [1] для больших кластеров получено, что $S = k(1 - p_c)/p_c$, где k — число узлов в кластере. Из формулы (2) следует, что вблизи порога перколяции, когда $P_\infty^{(s)}(p)$ мало, периметр ПК определяется выражением

$$S_\infty^{(s)}(p) \approx z(1 - p)P_\infty^{(s)}(p).$$

Учитывая то, что $z \approx 1/p_c$, видим, что полученная формула (2) находится в хорошем соответствии с результатами работ других авторов.

Для «энергии» ПК $E_\infty^{(s)}(p)$ может быть получено аналогичное выражение. Отличие от периметра состоит в том, что когда происходит событие Ω_j , «энергия» в рассматриваемом узле равна j , в то время как вклад в периметр при наступлении любого из событий Ω_j равен 1. Тогда для энергии ПК в задаче узлов имеем

$$\begin{aligned} E_\infty^{(s)}(p) &= (1 - p) \sum_{j=1}^z j \frac{z!}{j!(z - j)!} [P_\infty^{(s)}(p)]^j \times \\ &\times [1 - P_\infty^{(s)}(p)]^{z-j} = z(1 - p)P_\infty^{(s)}(p). \quad (3) \end{aligned}$$

Отметим, что полная энергия перколяционного кластера исследовалась численно как для $d = 2$ [19, 20], так и для $d = 3$ [21] с результатом $\langle E \rangle \sim k$. Как видно, полученная нами формула (3) прекрасно согласуется с этим результатом.

В пределе бесконечно большой системы плотность ПК стремится к нулю при $p \rightarrow p_c + 0$. Следовательно, в пороге перколяции должна обращаться в нуль и поверхность (периметр, «энергия») ПК. При $p = 1$ все узлы решетки принадлежат ПК, поэтому поверхность ПК в этой точке также равна нулю. Так

как плотность ПК является непрерывной функцией на отрезке $[p_c, 1]$ и дифференцируемой на отрезке $(p_c, 1]$, то из уравнений (2), (3) следует, что поверхность (периметр, «энергия») ПК также непрерывна и дифференцируема на указанных отрезках.

Таким образом, для периметра («энергии») ПК выполняются условия теоремы Ролля: он непрерывен на $[p_c, 1]$, дифференцируем на $(p_c, 1)$, и $S_\infty^{(s)}(p_c) = S_\infty^{(s)}(1)$. Следовательно, существует некоторая точка на данном отрезке, в которой производная функции $S_\infty^{(s)}(p)$ обращается в нуль. В силу того что данная функция является неотрицательной, указанная точка является точкой максимума.

Аналогичным образом могут быть получены формулы для периметра и энергии всей системы. Для этого в выводе уравнений (2) и (3) необходимо заменить $P_\infty^{(s)}(p)$ на p , т.е. потребовать, чтобы при наступлении события Ω_j соответствующие узлы могли принадлежать как ПК, так и произвольным конечным кластерам. Тогда имеем

$$S_{tot}^{(s)}(p) = (1 - p) [1 - (1 - p)^z], \quad (4)$$

$$E_{tot}^{(s)}(p) = z(1 - p)p. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) видно, что полные периметр и энергия также ведут себя экстремальным образом. При этом максимум полной энергии для любой решетки достигается в точке $p_m = 0.5$. В то же время максимум полного периметра достигается в точке $p_m = 1 - [1/(z + 1)]^{1/z}$, т.е. зависит от типа решетки (для $z = 3$ имеем $p_m = 0.37$, для $z = 4$ величина $p_m = 0.33$ и для $z = 6$ получаем $p_m = 0.28$). Отметим, что результаты нашего численного эксперимента подтвердили этот вывод.

В рамках излагаемого подхода можно получить также формулы для внешнего периметра и энергии ПК. Произвольный узел будет принадлежать внешнему периметру ПК, если он принадлежит ПК из незанятых узлов (вероятность $P_\infty^{(s)}(1 - p)$) и если на нем произошло любое из событий Ω_j , определенных выше. Тогда, по аналогии с (2), для внешнего периметра $S_\infty^{(s,ext)}(p)$ и внешней «энергии» $E_\infty^{(s,ext)}(p)$ ПК получаем следующие выражения:

$$S_\infty^{(s,ext)}(p) = P_\infty^{(s)}(1 - p) \sum_{j=1}^z \frac{z!}{j!(z-j)!} P_\infty^{(s)}(p)^j \times \\ \times [1 - P_\infty^{(s)}(p)]^{z-j} = \\ = P_\infty^{(s)}(1 - p) \left\{ (1 - [1 - P_\infty^{(s)}(p)]^z) \right\}, \quad (6)$$

$$E_\infty^{(s,ext)}(p) = zP_\infty^{(s)}(1 - p)P_\infty^{(s)}(p). \quad (7)$$

В пределе $p \rightarrow 1$ имеем $P_\infty^{(s)}(1 - p) = 0$. Поэтому из уравнений (6), (7) следует, что ПК в этом случае имеет только внутреннюю поверхность. В силу же соотношения $P_\infty^{(s)}(p) \approx p$ уравнения (2) и (3) в указанном пределе переходят соответственно в уравнения (4) и (5). Это означает, что при большой доле занятых узлов поверхность всей системы практически совпадает с поверхностью ПК. Эти выводы также прекрасно согласуются с результатами нашего численного эксперимента.

Задача связей

Для этой задачи будем исследовать только периметр ПК. Отметим, что в данном случае незанятая связь, соединяющая два узла, входящих в один кластер, в периметре этого кластера считается дважды [2].

Рассмотрим периодическую решетку связей с координационным числом z , доля занятых связей которой равна p . Для того чтобы многократно не учитывать в периметре ПК одну и ту же свободную связь решетки, необходимо рассмотреть произвольный узел (а не связь) решетки и для него найти вероятности соответствующих элементарных событий.

Связь, примыкающая к произвольному узлу решетки, принадлежит полному периметру ПК, если она не занята и если хотя бы одна из связей, примыкающих к этому же узлу, принадлежит ПК. Отметим, что все связи, примыкающие к данному узлу и не принадлежащие ПК, в задаче связей должны быть незанятыми по определению. Тогда для среднего полного периметра ПК в расчете на одну связь решетки с учетом того обстоятельства, что в решетке из N связей имеется $2N/z$ узлов, имеем

$$S_\infty^{(b)}(p) = \frac{1}{N} \frac{2N}{z} \sum_{j=1}^{z-1} j \frac{z!}{j!(z-j)!} \times \\ \times [P_\infty^{(b)}(p)]^{z-j} (1 - p)^j = \\ = 2(1 - p) \left([1 - p + P_\infty^{(b)}(p)]^{z-1} - (1 - p)^{z-1} \right). \quad (8)$$

Здесь $P_\infty^{(b)}(p)$ — это функция связности, или доля связей, принадлежащих ПК [2].

Существование максимума периметра ПК на отрезке $(p_c, 1)$ доказывается таким же образом, как и для задачи узлов.

Суммарный периметр всей перколяционной системы, включающий в себя как периметр ПК, так и периметр всех конечных кластеров, в расчете на од-

ну связь для задачи связей может быть найден, как и для задачи узлов, путем замены $P_\infty^{(b)}(p)$ на p :

$$S_{tot}^{(b)}(p) = 2(1-p) \left(1 - [1-p]^{z-1} \right). \quad (9)$$

Отметим, что в [2] для задачи связей получено выражение для суммарного периметра перколяционной системы, которое совпадает с (9).

Выражение для внешнего периметра ПК может быть получено так же, как и уравнение (6) для задачи узлов. При этом следует помнить, что если к узлу примыкает одна незанятая связь, принадлежащая ПК из незанятых связей, то и все другие незанятые связи, примыкающие к этому узлу, по определению принадлежат данному ПК. Тогда для внешнего периметра ПК имеем

$$S_\infty^{(b,ext)}(p) = 2P_\infty^{(b)}(1-p) \times \left(\left[P_\infty^{(b)}(1-p) + P_\infty^{(b)}(p) \right]^{z-1} - \left[P_\infty^{(b)}(1-p) \right]^{z-1} \right). \quad (10)$$

В пределе $p \rightarrow 1$ поверхности ведут себя так же, как и в задаче узлов: выражение (10) становится равным нулю, а уравнение (8) переходит в (9).

3. ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Как известно, перколяционный кластер является фрактальным объектом на длинах меньших, чем корреляционная длина ξ [1, 22]. При численном моделировании это может сыграть существенную роль. В классической работе [23] для задачи узлов на квадратной решетке исследовалась плотность ПК $\rho(L)$, т. е. отношение числа узлов ПК, находящихся в прямоугольной области заданного размера L , к общему числу узлов в данной области, для различных значений L . Было показано, что $\rho(L)$ сильно зависит от соотношения L и ξ . Если $L < \xi$, то число узлов ПК растет как L^D (D — фрактальная размерность ПК), а площадь (объем) области, естественно, как L^d (d — топологическая размерность пространства). Так как $D < d$, в данной области плотность ПК убывает с ростом L . На длинах, больших радиуса корреляции, ПК ведет себя как однородный объект, а его плотность в этой области остается постоянной. Важно отметить, что именно это значение плотности соответствует бесконечно большой системе. И наконец, если границы рассматриваемой области находятся на расстоянии от края решетки меньшем, чем корреляционная длина, то $\rho(L)$

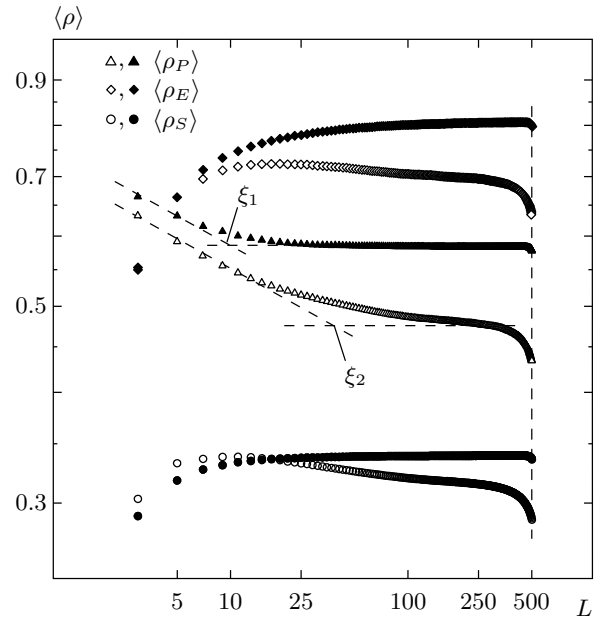


Рис. 1. Зависимость средних плотностей перколяционного кластера $\langle \rho_P \rangle$, его «энергии» $\langle \rho_E \rangle$ и периметра $\langle \rho_S \rangle$ от размера области усреднения L для задачи узлов на квадратной решетке 501×501 ($p_c \approx 0.593$, двойной логарифмический масштаб); ξ_1 и ξ_2 — корреляционные длины для соответствующих долей занятых узлов: $p - p_c = 0.01$ (Δ, \diamond, \circ), $p - p_c = 0.04$ ($\blacktriangle, \blacklozenge, \bullet$)

начинает уменьшаться при увеличении L . Детально это описано в работе [23].

В численном эксперименте мы пользовались аналогичным методом для исследования поверхности ПК. Оказалось, что в области $L > \xi$, представляющей для нас наибольший интерес, поверхность (периметр и энергия) ПК также не зависят от L (рис. 1). Положение данного плато и принималось за значение соответствующей меры поверхности в эксперименте. Отличие наблюдалось только для $L < \xi$ — плотности периметра и «энергии» в этой области увеличивались с ростом L . Мы полагаем, что в этом случае имеет место наложение нескольких эффектов. Во-первых, свое влияние на плотности поверхности оказывает фрактальность ПК. Во-вторых, незанятый узел, который внутри «старой» области не принадлежит поверхности ПК, в «новой», увеличенной, области может иметь соседа, принадлежащего ПК. Для малых L этот эффект может дать заметный вклад в рост плотности периметра и «энергии» ПК. Отметим, что указанное увеличение плотности не следует отождествлять с каким-либо кластером и его фрактальной размерно-

стью, так как все незанятые узлы внутри гиперкуба со стороной L не обязательно принадлежат одному и тому же кластеру из незанятых узлов.

Для вычисления мер поверхности (периметра и «энергии») ПК мы избрали следующий путь. Решетка достаточно большого размера (для двумерных задач — 501×501 , для трехмерных — $151 \times 151 \times 151$) при заданной доле p занятых узлов (связей) заполнялась при помощи стандартной процедуры [24]. Для каждого узла (связи) генерировалось псевдослучайное число ζ , равномерно распределенное в интервале $[0,1]$. Если $\zeta \leq p$, то соответствующий узел (связь) считался занятым, в противном случае — свободным. Затем отыскивался и помечался перколяционный кластер, соединяющий левую и правую грани решетки. Для нахождения внешней поверхности ПК из занятых узлов находился и помечался также ПК из незанятых узлов (если таковой существовал). Далее в соответствующих областях решетки подсчитывалось число незанятых узлов (связей), соседних с узлами (связями) ПК. Для повышения точности численного моделирования принимались во внимание только те решетки, для которых доля занятых узлов (связей) отличалась менее чем на 0.0001 от заданного значения p . Для каждого значения p в каждой из четырех исследованных в работе задач набиралось $(5-10) \cdot 10^3$ историй, что позволило обеспечить точность до трех знаков после запятой. Время центрального процессора, потраченное для вычислений на двухпроцессорном (2×800 МГц) РС Pentium III, составило более 2000 часов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Задача узлов исследовалась численно на квадратной и простой кубической решетках. Результаты моделирования представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1. В соответствии с предсказаниями разд. 2, как поверхность ПК, так и поверхность всей системы имеют экстремум при определенной доле занятых узлов. При этом положение максимума и его абсолютная величина существенно зависят от того, какая мера поверхности используется — периметр или «энергия» (табл. 1). Так как для задачи узлов на квадратной решетке порог перколяции $p_c = 0.59264721 > 0.5$ [25], вся поверхность ПК в этом случае является внутренней (рис. 2). Для простой кубической решетки $p_c = 0.3116080 < 0.5$ [26, 27], поэтому в данном случае ПК имеет как внутреннюю, так и внешнюю поверхности (рис. 3). В области, в которой достигается максимум внешней по-

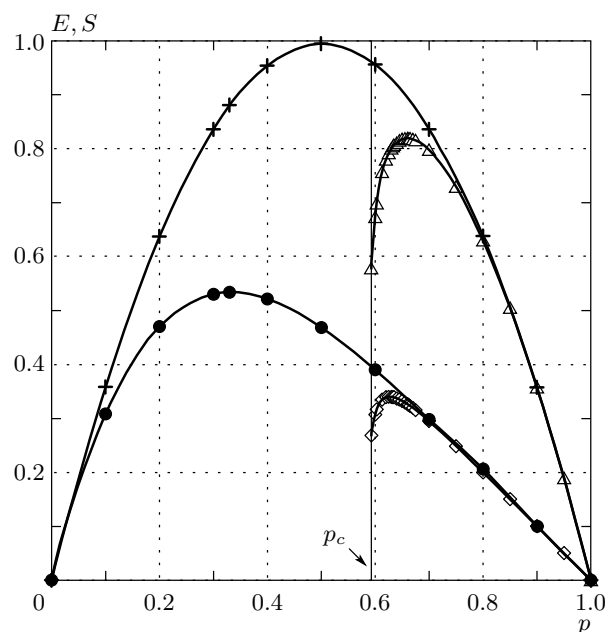


Рис. 2. Периметр S и «энергия» E перколяционного кластера как функции доли занятых узлов p для задачи узлов на двумерной квадратной решетке 501×501 : \diamond — полный периметр перколяционного кластера, \bullet — периметр всей системы; \triangle — полная энергия перколяционного кластера, $+$ — энергия всей системы

верхности ПК, внутренняя поверхность пренебрежимо мала. Интересно отметить, что в трехмерном случае внутренняя поверхность ПК также имеет максимум, который всегда достигается в точке $1 - p_c$. Для проверки точности проводимых вычислений мы оценили фрактальную размерность ПК для двумерной задачи по наклону кривой для плотности ПК при $L < \xi$. Было получено значение $D = 1.889 \pm 0.004$, которое находится в хорошем соответствии с точным результатом $D = 91/48 = 1.8958 \dots$ [22].

Задача связей исследовалась также на квадратной и простой кубической решетках. Результаты моделирования представлены на рис. 4, 5 и в табл. 2. Качественное поведение поверхностей в этом случае такое же, как и в задаче узлов. Различие имеется только в конкретных числовых значениях.

Проверка полученных в работе уравнений была проведена для всех четырех задач. Для этого плотность ПК вычислялась для множеств $\{p_i\}$ и $\{1 - p_i\}$, после чего числовые данные подставлялись в соответствующие уравнения. Расхождение между вычисленными таким образом поверхностями (периметрами и энергиями) и поверхностями, полученными непосредственно в численном эксперименте, бы-

Таблица 1. Полный $S_\infty^{(s)}$ и внешний $S_\infty^{(s,ext)}$ периметры и энергии ($E_\infty^{(s)}, E_\infty^{(s,ext)}$) перколяционного кластера для задачи узлов: точки максимума p_m и значения указанных величин в этих точках

	Квадратная решетка ($d = 2$)		Простая кубическая решетка ($d = 3$)	
	p_m	Значение	p_m	Значение
$S_\infty^{(s)}$	0.625 ± 0.001	0.3397 ± 0.0001	0.406 ± 0.001	0.538 ± 0.001
$S_\infty^{(s,ext)}$	—	—	0.402 ± 0.001	0.535 ± 0.001
$E_\infty^{(s)}$	0.660 ± 0.001	0.819 ± 0.003	0.538 ± 0.001	1.42 ± 0.01
$E_\infty^{(s,ext)}$	—	—	0.501 ± 0.001	1.35 ± 0.01

Таблица 2. Полный $S_\infty^{(b)}$ и внешний $S_\infty^{(b,ext)}$ периметры перколяционного кластера для задачи связей: точки максимума p_m и значения периметра в этих точках

	Квадратная решетка ($d = 2$)		Простая кубическая решетка ($d = 3$)	
	p_m	Значение	p_m	Значение
$S_\infty^{(b)}$	0.558 ± 0.001	0.737 ± 0.001	0.382 ± 0.001	1.050 ± 0.002
$S_\infty^{(b,ext)}$	—	—	0.382 ± 0.001	1.050 ± 0.002

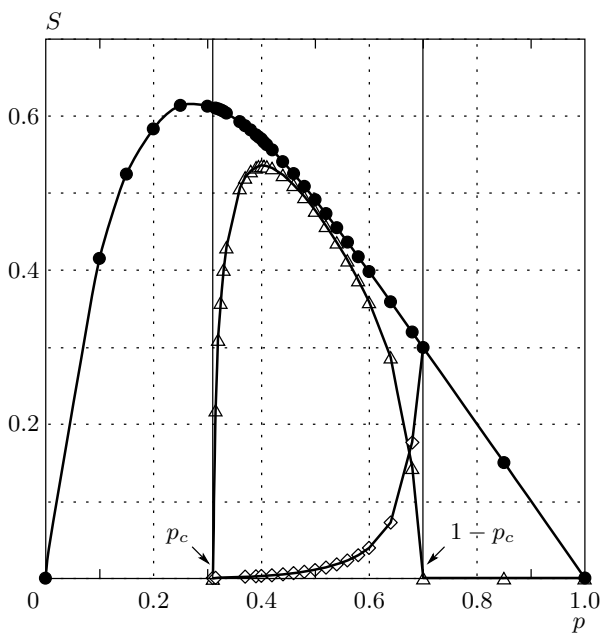


Рис. 3. Периметр S перколяционного кластера как функция доли занятых узлов p для задачи узлов на трехмерной простой кубической решетке $151 \times 151 \times 151$: \triangle — внешний периметр перколяционного кластера, \diamond — внутренний периметр перколяционного кластера, \bullet — периметр всей системы

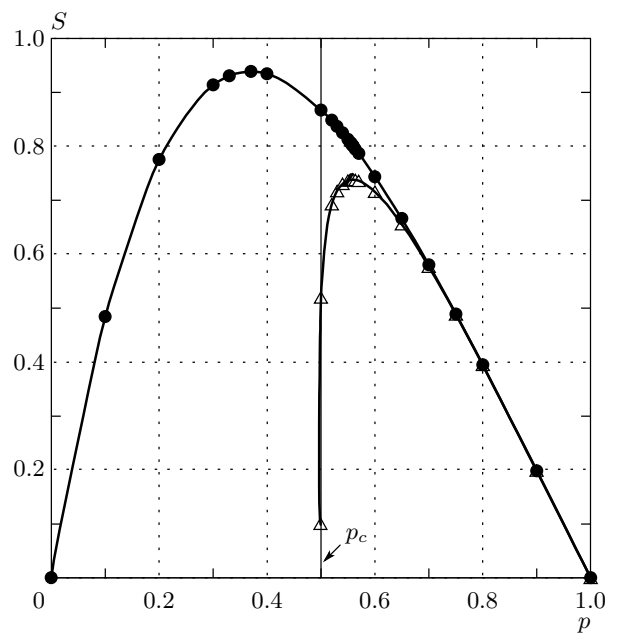


Рис. 4. Периметр S перколяционного кластера как функция доли занятых связей p для задачи связей на двумерной квадратной решетке 501×501 : \triangle — полный периметр перколяционного кластера, \bullet — периметр всей системы

ло менее 10%. На рис. 5 для случая задачи связей на простой кубической решетке сопоставлены пери-

метры, полученные указанными выше двумя способами. На рисунке видно, что наибольшее расхождение имеет место в окрестности порога перколяции,

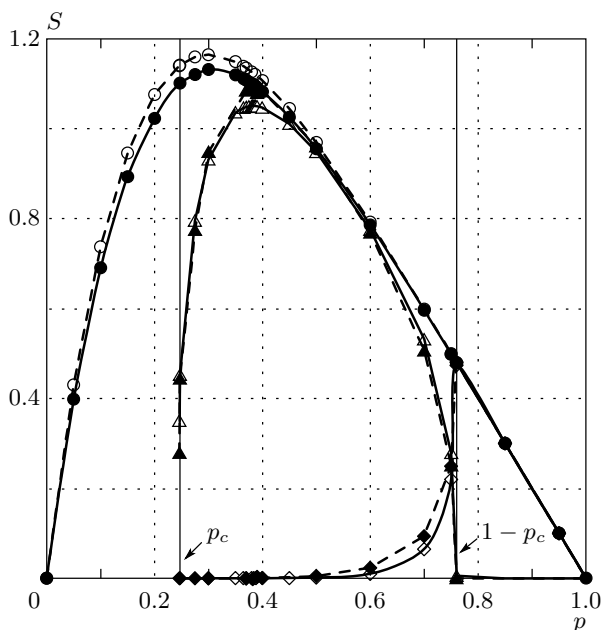


Рис. 5. Периметр S перколяционного кластера как функция доли занятых связей p для задачи связей на простой кубической решетке $151 \times 151 \times 151$: \triangle — внешний периметр перколяционного кластера, \diamond — внутренний периметр перколяционного кластера, \bullet — периметр всей системы по результатам численного эксперимента. Штриховые линии — расчет этих же величин по уравнениям (8)–(10) с использованием данных численного моделирования для плотности перколяционного кластера $P_{\infty}^{(b)}(p)$

где сильнее всего проявляются размерные эффекты. Это позволяет связать указанное расхождение с погрешностью численного эксперимента, а не с какой-либо приближенностью теории. Можно ожидать, что данное различие будет уменьшаться по мере роста размера моделируемой системы. Так, вдали от порога перколяции, где размерными эффектами можно пренебречь, расхождение между вычисленными аналитически и численно поверхностями составляет менее 3%.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные теоретическое и численное исследования поверхностей перколяционных систем позволили выявить интересный эффект — экстремальное поведение внешней и полной поверхностей перколяционного кластера. Аналогичное поведение наблюдалось и у полной поверхности перколяционной системы. Результаты

выполненного исследования позволяют сделать вывод о том, что предложенный в работе аналитический подход к описанию различных поверхностей в перколяционных системах является верным. Полученные в работе аналитические выражения могут быть использованы для оценки положения экстремума соответствующей поверхности на решетках, не исследовавшихся в данной работе. Для этого необходимо только знание плотности перколяционного кластера как функции доли занятых узлов (связей) на соответствующей решетке. Последняя же величина исследована достаточно подробно [3, 28–30]. В работе были также рассмотрены два примера систем — топливный элемент и гетерогенные конденсированные системы (смеси порошков), в которых обнаруженный эффект предложено использовать для оптимизации важных технологических процессов — соответственно, генерации электрического тока и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты Т00-171 и Т02Р-031).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London (1995).
2. Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк, *Многофазные процессы в пористых средах*, Химия, Москва (1982), с. 98.
3. А. В. Неймарк, ЖТФ **56**, 2235 (1986).
4. В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко, *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*, Изд-во Томского ун-та, Томск (1989).
5. H. Tephany, J. Nahmias, and J. A. M. S. Duarte, *Physica A* **242**, 57 (1997).
6. N. Provatas et al., *Phys. Rev. E* **51**, 4232 (1995).
7. A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and A. Varma, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3357 (1999).
8. A. Varma, A. S. Mukasyan, and S. Hwang, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1459 (2001).
9. H. Scher and R. Zallen, *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970).
10. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, УФН **117**, 401 (1975).

11. Т. Ф. Григорьева, М. А. Корчагин, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, ДАН Химия **369**, 345 (1999).
12. S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon, and Y. S. Kim, Acta Mater. **44**, 4317 (1996).
13. T. El-Raghy and M. W. Barsoum, J. Amer. Ceram. Soc. **82**, 2849 (1999).
14. В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко, А. Д. Братчиков, Физика горения и взрыва **37**(4), 69 (2001).
15. Г. А. Нерсисян, С. Л. Харатян, Л. С. Абовян, Г. Л. Хачатрян, ФГВ **37** (4), 63 (2001).
16. *Методы Монте-Карло в статистической физике*, под ред. К. Биндера, Мир, Москва (1982).
17. P. L. Leath, Phys. Rev. B **14**, 5046 (1976).
18. P. L. Leath and G. R. Reich, J. Phys. C **11**, 4017 (1978).
19. C. Domb and E. Stoll, J. Phys. A **10**, 1141 (1976).
20. C. Domb, T. Schneider, and E. Stoll, J. Phys. A **8**, L90 (1975).
21. A. Sur et al., J. Stat. Phys. **15**, 345 (1977).
22. Е. Федер, *Фракталы*, Мир, Москва (1991).
23. A. Kapitulnik, A. Aharony, G. Deutcher, and D. Stauffer, J. Phys. A **16**, L269 (1983).
24. А. Л. Эфрос, *Физика и геометрия беспорядка*, Наука, Москва (1982), с. 54.
25. M. E. J. Newman and R. M. Ziff, Phys. Rev. Lett. **85**, 4104 (2000).
26. C. D. Lorenz and R. M. Ziff, J. Phys. A **31**, 8147 (1998).
27. H. G. Ballesteros et al., J. Phys. A **32**, 1 (1999).
28. A. K. Sarychev, A. P. Vinogradoff, and A. M. Karimov, J. Phys. C **18**, L105 (1985).
29. H. L. Fish, J. M. Hammersley, and D. J. Welsh, Phys. Rev. **126**, 949 (1962).
30. D. S. Gaunt and M. F. Sykes, J. Phys. A **16**, 783 (1983).