01

БИДИСПЕРСНАЯ ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ СИСТЕМА

А. В. Неймарк

Изучены перколяционные свойства бидисперсной системы, состоящей из первичной перколяционной системы проводников и изоляторов, в которой хаотично диспергированы проводящие включения размером $b \gg a$, где a — микроскопический масштаб первичной системы. Методом ренорм-группы найдено значение порога перколяции бидисперсной системы, получены асимптотические зависимости для проводимости и объемной доли бесконечного кластера вблизи порога перколяции. Показано, что порог перколяции, проводимость и другие перколяционные характеристики бидисперсной системы зависят от объемной доли проводящих включений и отношения b/a.

Теория перколяции (протекания) широко используется при моделировании неупорядоченных систем: пористых тел, композитных материалов, легированных полупроводников, бинарных сплавов, мембран, полимерных сеток, микроэмульсий. Представляет интерес изучение свойств перколяционных систем более сложных, чем классическая монодисперсная система, состоящая из проводников и изоляторов одного характерного размера. В настоящем сообщении рассмотрена перколяционная система, в которой наряду с проводниками и изоляторами размером a имеются проводящие включения характерного размера $b \gg a$) Перколяционная система со случайными включениями (см. рисунок, *а*) служит моделью неупорядоченных сред бидисперсной структуры. Такие структуры часто наблюдают в пористых телах и композитных материалах.

Бидисперсную перколяционную систему конструируют следующим образом. Сначала разыгрывают обычную перколяционную систему с микроскопическим размером a (например, двумерную мозаику или трехмерную укладку), каждый элемент которой с вероятностью p является проводником, а с вероятностью $(1-p)$ — изолятором. Эту систему будем называть первичной перколяционной системой. Затем случайным образом в ней располагают проводящие включения размером b. Возникает вопрос, как зависит порог перколяции такой бидисперсной системы от концентрации n включений. Под порогом перколяции бидисперсной системы будем понимать критическую долю проводников в первичной системе p_c, при которой образуется бесконечный кластер, состоящий из проводников первичной системы и проводящих включений. Предполагается, что объемная доля включений мала ($\varepsilon = nb^d \ll 1$), а линейный размер L системы в целом велик по сравнению с характерным размером включений b, который в свою очередь много больше микроскопического размера a ($a \ll b \ll L$). При выполнении условия $a \ll b$ форма включений не влияет на макроскопические характеристики бидисперсной системы. Без ограничения общности можно считать, что включения имеют ту же форму, что и элементы первичной системы.

Очевидно, что порог перколяции p_c бидисперсной системы меньше порога перколяции p_c^0 первичной перколяционной системы. Интуитивно ясно также, что включения будут влиять на проводимость лишь тогда, когда корреляционная длина ξ первичной перколяционной системы будет соизмерима с характерным расстоянием между включениями, равным $n^{-1/d} \gg b$. При этом $\xi \gg b$, следовательно, на масштабах порядка b и меньше первичная перколяционная система самоподобна [1, 2]. Это означает, что существует ренорм-групповое преобразование, которое переводит первичную перколяционную систему в эквивалентную ей перколяционную систему, состоящую из квазичастиц размером $r \gg a$. При ренорм-групповом преобразовании все макроскопические характеристики перколяционной системы сохраняются, в том числе корреляционная длина ξ, эффективная проводимость σ, порог перколяции p_c^0, критические индексы. Условие существования ренорм-группового преобразования состоит в сильном неравенстве $r \ll \xi$. Воспользуемся свойством самоподобия первичной перколяционной системы для определения порога перколяции бидисперсной системы.

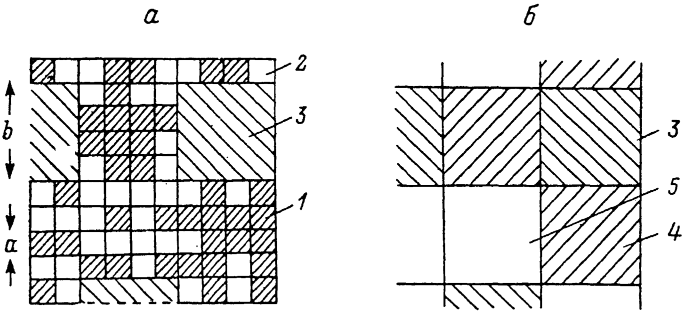
Произведем ренорм-групповое преобразование первичной перколяционной системы, связанное с переходом к системе проводящих и непроводящих квазичастиц размером b, равным размеру проводящих включений. Доля p' проводящих квазичастиц в преобразованной первичной системе определяется из условия неизменности корреляционной длины и порога перколяции при ренорм-групповом преобразовании

$$\xi \sim a\,|p_c^0 - p|^{-\nu} = b\,|p_c^0 - p_c'|^{-\nu} \tag{1}$$

и равна

$$p' = p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p) = p - [(b/a)^{1/\nu} - 1](p_c^0 - p). \tag{2}$$

Проводимость квазичастицы обусловлена существованием в ней так называемого перекрывающего кластера первичных проводников [1]. Перекрываю-



Схематичное представление фрагментов бидисперсной перколяционной системы (*а*) и эквивалентной системы (*б*), полученной в результате ренорм-группового преобразования первичной перколяционной системы.

1 — проводники первичной перколяционной системы, *2* — изоляторы этой системы, *3* — проводящие включения, *4* — проводящие квазичастицы, *5* — непроводящие квазичастицы.

щий кластер представляет собой связную систему первичных проводников, соединяющую противоположные стороны квазичастицы. Средняя плотность перекрывающего кластера в объеме b^d проводящей квазичастицы убывает с ростом отношения b/a по фрактальному закону

$$Q_{\text{п. к}} = (a/b)^{\beta/\nu}, \tag{3}$$

где β/ν — дефект фрактальной размерности перколяционных кластеров, равный отношению критических индексов перколяционной вероятности β и корреляционной длины ν [1].

Средняя удельная проводимость σ_0' квазичастиц, равная средней проводимости перекрывающего кластера в объеме b^d, также убывает с ростом отношения b/a. Она связана с удельной проводимостью σ_0 первичных проводников соотношением

$$\sigma_0' = \sigma_0\,(a/b)^{t/\nu}, \tag{4}$$

которое следует из условия равенства эффективных проводимостей в первичной и преобразованной системах при $\xi \gg b$ и $p > p_c^0$

$$\sigma \sim \sigma_0\,(p - p_c^0)^t = \sigma_0'\,(p' - p_c^0)^t. \tag{5}$$

Здесь t — критический индекс проводимости. По сравнению с первичными проводниками проводящие квазичастицы являются «плохими» проводниками ($\sigma_0' \ll \sigma_0$), что в равенстве (5) компенсируется их большим удельным объемом при $p > p_c^0$.

Теперь в преобразованной системе объемом L^d случайным образом выделим nL^d квазичастиц (разыграв каждый ее элемент с вероятностью $\varepsilon = nb^d$) и припишем им удельную проводимость σ_b ($\sigma_b \sim \sigma_0$), характерную для проводящих включений. При этом получим эквивалентную по макроскопическим свойствам исходной бидисперсной системе со случайными включениями монодисперсную систему, в которой все элементы имеют одинаковый размер b, но делятся на три типа: непроводящие квазичастицы, проводящие квазичастицы с удельной проводимостью σ_0' и проводящие включения с удельной проводимостью σ_b (см. рисунок, *б*). Полученную систему будем называть эквивалентной. В ней доля непроводящих квазичастиц (изоляторов) равна

$$(1-\varepsilon)\left[1-p_c^0+(b/a)^{1/\nu}(p_c^0-p)\right],$$

доля проводящих квазичастиц («плохих» проводников) равна

$$(1-\varepsilon)\left[p_c^0-(b/a)^{1/\nu}(p_c^0-p)\right]$$

и доля проводящих включений («хороших» проводников), как и в исходной бидисперсной системе, равна ε.

Эквивалентная система будет проводить, когда суммарная доля проводников превышает порог перколяции p_c^0, т. е. при условии

$$\varepsilon+(1-\varepsilon)\left[p_c^0-(b/a)^{1/\nu}(p_c^0-p)\right]>p_c^0.$$

Отсюда следует, что искомый порог перколяции p_c^0 бидисперсной системы равен

$$p_c = p_c^0 - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}(1-p_c^0)(a/b)^{1/\nu}. \tag{6}$$

Таким образом, бидисперсная система со случайными проводящими включениями будет обладать ненулевой проводимостью, если доля p проводников в первичной системе превосходит значение p_c, определяемое согласно (6). Следует отметить, что соотношение (6) получено на основании условия $b \gg a$. Несмотря на это, оно дает правильный предельный результат при $b=a$. Действительно, при $b=a$ мы имеем монодисперсную перколяционную систему, в которой часть элементов априори считается проводниками и доля таких элементов равна ε.

Для проверки обоснованности применения ренорм-группового преобразования вычислим корреляционную длину ξ_c в первичной перколяционной системе, отвечающей порогу перколяции p_c бидисперсной системы со случайными включениями,

$$\xi_c \sim a(p_c^0-p_c)^{-\nu} = b\left(\frac{1-p_c^0}{1-\varepsilon}\right)^{-\nu}\varepsilon^{-\nu}.$$

Поскольку для трехмерных систем $\nu \approx 0.9$, а для двумерных — $\nu \approx 1.3$ [1], то, учитывая, что всегда $[(1-p_c^0)/(1-\varepsilon)]^{-\nu} \sim 1$, а $\varepsilon \ll 1$, получим $\xi_c \gg b$. Это сильное неравенство и есть необходимое условие применимости использованного выше ренорм-группового преобразования.

Эффективная проводимость бидисперсной системы со случайными включениями равна эффективной проводимости эквивалентной системы, содержащей «плохие» и «хорошие» проводники. Проводимость в эквивалентной системе осуществляется по скелету бесконечного кластера, образованного «плохими» и «хорошими» проводниками. Согласно [3], скелет бесконечного кластера представляет собой фрактальную сетку, в которой длины проводников между разветвлениями распределены по закону

$$f(l) \sim l^{-\mu}\exp\left[-(l/l_0)^{\gamma}\right],$$

где для задачи связей на кубической решетке $\mu \approx 1.25$, $l_0 \approx 9.5b$, $\gamma \approx 1$, а средняя длина проводников между разветвлениями равна $\bar{l} = 3.5b$. Это означает, что поскольку при $\varepsilon \ll 1$ доля «хороших» проводников в эквивалентной системе много меньше доли «плохих» проводников, то «хорошие» проводники в скелете бесконечного кластера практически всегда включены последовательно с «плохими» и на количественное значение эффективной проводимости их удельная проводимость σ_b влияния не оказывает. Следовательно, искомая эффективная проводимость бидисперсной системы определяется скейлинговым соотношением

$$\sigma_{\text{БД}} \sim \sigma_0' \left[\varepsilon + (1-\varepsilon)\left(p_c^0 - \left(\frac{b}{a}\right)^{1/\nu}(p_c^0 - p)\right) - p_c^0\right]^t = \sigma_0 (1-\varepsilon)^t (p - p_c)^t. \quad (7)$$

При выводе (7) учтены соотношения (4) и (6).

При $p > p_c$ в бидисперсной системе существует бесконечный кластер, состоящий из проводников первичной перколяционной системы и проводящих включений. Вычислим удельный объем бесконечного кластера бидисперсной системы. В эквивалентной системе ему соответствует бесконечный кластер, состоящий из проводящих квазичастиц и включений. Плотность бесконечного кластера эквивалентной системы совпадает с его удельным объемом (так как эквивалентная система монодисперсна) и определяется перколяционной вероятностью

$$Q_{\text{п}}' \sim [\varepsilon + (1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p)) - p_c^0]^\beta = (b/a)^{\beta/\nu}(1-\varepsilon)^\beta (p - p_c)^\beta.$$

Перколяционная вероятность $Q_{\text{п}}'$ представляет собой долю элементов эквивалентной системы, составляющих бесконечных кластер. Поскольку в эквивалентной системе квазичастицы и включения распределены хаотично, то удельный объем проводящих включений, входящих в бесконечный кластер, равен

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))} Q_{\text{п}}',$$

а удельный объем проводящих квазичастиц, входящих в бесконечный кластер, равен

$$\frac{(1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))}{\varepsilon + (1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))} Q_{\text{п}}'.$$

Учитывая, что каждой проводящей квазичастице, входящей в бесконечный кластер эквивалентной системы, соответствует перекрывающий кластер первичных проводников, являющийся частью бесконечного кластера бидисперсной системы, получим, что удельный объем первичных проводников, входящих в бесконечный кластер бидисперсной системы, равен

$$(a/b)^{\beta/\nu} \frac{(1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))}{\varepsilon + (1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))} Q_{\text{п}}'.$$

Здесь использовано выражение (3) для плотности перекрывающего кластера. Следовательно, удельный объем бесконечного кластера бидисперсной системы равен

$$Q_{\text{БД}} \sim \frac{\varepsilon + (a/b)^{1/\nu}(1-\varepsilon)(p_c^0 - (b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))}{\varepsilon + (1-\varepsilon)(p_c^0 - b/a)^{1/\nu}(p_c^0 - p))}(b/a)^{\beta/\nu}(1-\varepsilon)^\beta (p - p_c)^\beta \approx$$
$$\approx \frac{p_c^0(1-\varepsilon) + \varepsilon (b/a)^{\beta/\nu}}{p_c^0(1+\varepsilon) + \varepsilon}(1-\varepsilon)^\beta (p - p_c)^\beta \approx$$
$$\approx \left[1 + \frac{\varepsilon}{p_c^0(1-\varepsilon)}((b/a)^{\beta/\nu} - 1)\right](1-\varepsilon)^\beta (p - p_c)^\beta. \quad (8)$$

Отсюда следует, что при условии $\varepsilon (b/a)^{\beta/\nu} \gg 1$ основной вклад в объем бесконечного кластера бидисперсной системы вносят проводящие включения, причем чем больше отношение b/a, тем этот вклад больше. Отметим, что соотношения (7) и (8), как и соотношение (6), дают правильный предельный результат при $b=a$. Полученные соотношения показывают, что порог перколяции, проводимость, удельный объем бесконечного кластера и другие перколяционные характеристики бидисперсной системы со случайными включениями зависят не только от объемной доли включений, но и от отношения размеров включений и элементов первичной перколяционной системы. Эти соотношения могут быть использованы при моделировании неупорядоченных систем бидисперсной структуры.

В качестве примера рассмотрим задачу о расчете эффективного коэффициента переноса по несмачивающему флюиду, импрегнированному в пористый материал бидисперсной структуры. Подобная задача для случая монодисперсной структуры решена ранее в [4]. Будем моделировать пространство пор в материале бидисперсной структуры решеткой мезопор с характерным размером ρ_1, в которой хаотично распределены макропоры размером $\rho_2 \gg \rho_1$. Такая структура типична для некоторых пористых стекол, катализаторов и электродов, изготовленных с применением порообразователя. Известно [4, 5], что при вдавливании несмачивающего флюида (для определенности будем говорить о газе) в решетку пор разных размеров, первоначально заполненную смачивающей жидкостью, газом оказывается заполненной связная система наиболее широких пор, размер которых превосходит некоторую величину ρ, определяемую избыточным давлением в газовой фазе, т. е. газ заполняет бесконечный кластер пор размером больше ρ. При этом газосодержание λ оказывается пропорциональным удельному объему бесконечного кластера, а эффективный коэффициент диффузии по газовой фазе $D^э$ — удельной проводимости бесконечного кластера.

Пусть $p(\rho)$ — доля мезопор размером больше ρ (ρ порядка ρ_1), ε_1 — удельный объем мезопор, ε_2 — удельный объем макропор, p_c^0 — порог перколяции решетки мезопор, σ_1 — удельная проводимость решетки мезопор, полностью заполненной газом. Тогда вблизи порога перколяции газосодержание $\lambda_{БД}$ рассматриваемой бидисперсной системы определяется согласно соотношению (8)

$$\lambda_{БД} \sim Q_{БД} \approx \left[1 + \frac{\varepsilon_2}{p_c^0 \varepsilon_1}\left((\rho_2/\rho_1)^{3/\nu} - 1\right)\right](1-\varepsilon_2)^{\beta}(p - p_c)^{\beta}, \tag{9}$$

а эффективный коэффициент диффузии $D^э_{БД}$ — согласно соотношению (7)

$$D^э_{БД} \sim \sigma_{БД} \approx \sigma_1 (1-\varepsilon_2)^t (p - p_c)^t. \tag{10}$$

Здесь p_c — порог перколяции бидисперсной системы пор

$$p_c = p_c^0 - \frac{\varepsilon_2}{1-\varepsilon_2}(1 - p_c^0)(\rho_1/\rho_2)^{1/\nu}. \tag{11}$$

Поскольку экспериментально определяют эффективный коэффициент диффузии $D^э_{БД}$ как функцию газосодержания $\lambda_{БД}$, то практический интерес представляет следующая из соотношений (9) и (10) зависимость

$$D^э_{БД} \sim \sigma_1 \left[1 + \frac{\varepsilon_2}{p_c^0 \varepsilon_1}\left((\rho_2/\rho_1)^{\beta/\nu} - 1\right)\right]^{-t/\beta} \lambda_{БД}^{t/\beta}. \tag{12}$$

Соотношение (12) показывает, как зависит эффективный коэффициент диффузии от структурных характеристик среды: отношений объемов $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ и размеров ρ_2/ρ_1 макро- и мезопор. Критический индекс в зависимости $D^э_{БД}$ от $\lambda_{БД}$ равен отношению t/β критических индексов проводимости и перколяционной вероятности, как это имеет место и для монодисперсных систем [4], а также в известных экспериментах с пористыми никелевыми электродами, изготовленными с применением порообразователя [6, 7].

Литература

[1] *Stauffer D.* Introduction to percolation theory. London: Taylor Francis, 1985. 124 c.
[2] *Mandelbrot B.* The fractal geometry of nature. San-Francisco: Freeman, 1982. 468 p.
[3] *Sarychev A. K., Vinogradov A. P., Goldenshtein A. V.* // J. Phys. A. 1987. Vol. 20. N 2. P. L113—L116.
[4] *Неймарк А. В.* // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 11. С. 2235—2238.
[5] *Хейфец Л. И., Неймарк А. В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
[6] *Ксенжек О. С., Калиновский Е. А., Тысячный В. П.* // ЖПХ. 1864. Т. 37. Вып. 12. С. 2619—2624.
[7] *Вольфкович Ю. М., Дубасова В. С., Пономарев В. А.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 8. С. 1148—1149.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт хлорной промышленности
Москва

Поступило в Редакцию
25 февраля 1988 г.