

УДК 541.1+539.217

В.П. ВОЛОШИН, Н.Н. МЕДВЕДЕВ, В.Б. ФЕНЕЛОНОВ, В.Н. ПАРМОН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОР В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ПЛОТНЫХ И РЫХЛЫХ УПАКОВОК СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Методом Монте-Карло построены упаковки сферических частиц, моделирующих монокристаллические силикагели разной плотности. Каждая модель содержит 8000 частиц в кубе с периодическими граничными условиями. Подробно изучены модели, имеющие плотность (степень заполнения пространства) $\eta = 0,59$ и $\eta = 0,37$. Для количественного анализа структуры пустого межчастичного пространства используются геометрические построения Вороного—Делоне. По аналогии с методом ртутной порометрии построены кривые "интрузии", указывающие долю объема пор, доступных для зонда заданного размера. Обсуждаются результаты стандартного анализа этих кривых и действительное устройство межчастичного пространства в данных моделях. Отмечается, что подход, использующий прямой численный эксперимент для получения моделей и предлагаемый геометрический метод их анализа, является перспективным направлением исследования строения пористых материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Целью структурных исследований традиционно является изучение закономерностей в расположении самих атомов. Однако в последние годы все больше внимания уделяется другому аспекту структуры, а именно: исследованию строения межатомного пустого пространства. Такие задачи имеют выход на интересные приложения, например изучение диффузии в стеклах или расчет химпотенциала в жидкостях [1—3]. Более широкая область применения данного аспекта структурных исследований — проблема массопереноса в корпускулярных пористых материалах. Неупорядоченные упаковки сферических частиц являются разумными структурными моделями для таких материалов [4], поэтому методы построения и анализа моделей, развиваемые в физике жидкостей и стекол для атомарных систем, оказываются полезными и для данной задачи.

Существенным моментом для процессов массопереноса в пористых материалах является тот факт, что здесь переплетены структурные задачи на микро- и макроуровнях. С одной стороны, необходимо иметь ясное представление о строении индивидуальных полостей, с другой — приходится работать со всей системой пор, которая представляет собой уже макроскопический объект. Традиционно, однако, в теоретических исследованиях делается акцент только на одну из этих задач, а другую рассматривают в грубом приближении. Отчасти это связано с тем, что микроструктуру пор можно количественно описать только в самых простых случаях. Например, в системах, состоящих из сферических частиц, простейшие поры образованы конфигурациями из нескольких шаров. В ранних работах на эту тему в качестве типовых конфигураций выбирали элементарные кристаллические ячейки той или иной решетки [5, 6]. Для такой ячейки легко вычислить принадлежащий ей объем, радиусы узких горл (окон) и другие геометрические характеристики. Однако распространение кристаллических ячеек на всю систему весьма проблематично уже потому, что большинство объектов исследования имеют не-

кристаллическую структуру. В другом подходе, исходящем из наличия единой системы пор, исходным построением является некоторая сетка их узлов (полостей) и связей (узких горл). Здесь, разумеется, возникают свои проблемы. Во-первых, неизвестна микроструктура узлов и связей сетки, играющих роль локальных пор и окон между ними. Во-вторых, неясно какова структура и связность самой сетки. Физически обоснованных ответов на эти вопросы не существует, детальная структура пор в этом подходе не обсуждается, а для характеристик узлов и связей формально задаются некоторые распределения. В простейшем случае систему пор представляют системой трубок, организованных в кристаллическую структуру. Это позволяет для изучения массопереноса использовать простые гидродинамические формулы, а также приемы и идеологию теории перколяции [7, 8].

В данной работе рассматриваются в равной степени обе стороны обозначенной проблемы. Мы не связываем себя какими-либо идеальными построениями типа кристаллической ячейки или абстрактной сетки из трубок. Объектом исследования у нас является конкретная система частиц, полученная в прямом компьютерном эксперименте. Это дает возможность рассматривать как микроструктуру (локальное расположение частиц), так и всю систему целиком. (Первые наши результаты в этом направлении см. в работе [9].) Мы здесь ограничиваемся упаковками частиц одинакового размера. Такие сравнительно простые системы используются, например, в качестве моделей монодисперсных силикагелей [4].

МОДЕЛИ

Каждая наша модель представляет ансамбль из 8000 частиц в кубе с периодическими граничными условиями. Сначала в модельный куб случайно набрасывали, избегая перекрывания друг с другом, указанное количество одинаковых сфер. С помощью такой процедуры, однако, не удается создать достаточно плотной системы. Реально можно достичь плотности (степени заполнения пространства) η порядка 0,3, что соответствует значению пористости $\varepsilon = 1 - \eta$, равной 0,7 [10, 11]. 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 приведения системы к более реальным условиям необходимо отрелаксировать исходные конфигурации.

В реальной корпускулярной системе составляющие ее частицы не являются твердыми сферами в том смысле, что контакты между частицами могут представлять протяженные зоны, обусловленные срастанием частиц при синтезе. С другой стороны, процедуру релаксации проще проводить для "мягких" частиц, чем для твердых, у которых потенциал межчастичного взаимодействия представляет бесконечную непроницаемую стенку. Истинный потенциал взаимодействия между частицами силикагеля неизвестен, более того, до сих пор не существует общепринятых подходов для его описания. Поэтому для релаксации наших конфигураций мы обратились к простому и широко известному в компьютерном моделировании потенциалу Леннарда—Джонса. Итак, релаксацию системы мы проводили стандартным методом Монте-Карло, включив между нашими сферами леннард-джонсовское взаимодействие [12]. Сначала для получения нужной плотности расчет проводился в NPT ансамбле. При неизменном значении параметра P , играющего роль давления для нашей леннард-джонсовской системы, изменяли объем (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 остается постоянным. Его значение принималось равным нулю. Для метода Монте-Карло это означает, что каждая очередная конфигурация системы, получаемая после случайного смещения частиц, принимается только в том случае, если полная энергия системы уменьшилась, иначе данная попытка игнори-

руется и делается новое случайное смещение частиц. Процесс релаксации заканчивается, когда энергия системы стабилизируется. При этом каждая частица оказывается расположенной вблизи своего локального минимума потенциала.

Для геометрического анализа пор в наших моделях необходимо задать диаметр частиц. Для леннард-джонсовских частиц с этой целью обычно используют положение минимума потенциала, которое мы и принимаем за диаметр D каждой частицы. Заметим, кстати, что для наших отрелаксированных моделей положение первого максимума функции радиального распределения (наиболее вероятного расстояния между центрами соседних частиц) практически совпадает с положением минимума леннард-джонсовского потенциала.

Отметим, что, введя диаметр частиц, мы снова перешли к системе шаров. Однако теперь некоторые из них перекрываются. Это ясно, так как первый пик функции радиального распределения имеет конечную ширину, т.е. центры некоторых частиц лежат на расстоянии меньшем, чем диаметр D . Это приводит к завышению плотности системы по сравнению с системой неперекрывающихся шаров. В нашем случае за счет хорошей релаксации модели перекрывания незначительны и не влияют на дальнейший анализ моделей.

Мы построили ряд моделей, представляющих собой отрелаксированные упаковки шаров в интервале плотностей от $\eta = 0,68$ (плотнейшая, которую удалось достигнуть) до $\eta = 0,37$, при которой образец еще не распадается на отдельные куски. Плотные модели слабо различаются между собой и представляют известную плотную некристаллическую упаковку шаров. В них всегда присутствует большая доля хороших тетраэдрических и октаэдрических конфигураций, которые, однако, не образуют кристаллического порядка. Структура плотных упаковок неоднократно и подробно исследовалась начиная с работ Бернала [13, см. также недавнюю работу 14]. В рыхлых упаковках имеются как большие связанные между собой пустоты, так и области, в которых частицы уложены плотно. Можно сказать, что существует два взаимопроникающих кластера — один из плотноупакованных частиц, другой — из сравнительно широких пор.

Для детального анализа структуры пор мы ограничились двумя моделями. Первая (плотная) модель имеет значение плотности $\eta = 0,59$, что соответствует пористости $\varepsilon = 0,41$, а вторая (рыхлая) имеет соответственно $\eta = 0,37$ и $\varepsilon = 0,63$. На рис. 1, *a* и *б* показаны соответствующие модели. Изображен модельный куб и центры содержащихся в них частиц. Видно, что в плотной системе частицы располагаются гомогенно, а в рыхлой видны неоднородности.

Для того чтобы оценить репрезентативность моделей, мы создали по три независимые реализации для каждой из этих моделей. Как показал анализ, полученные реализации демонстрируют очень близкие статистические свойства в пределах каждой модели. Это не удивительно, поскольку наши модели достаточно большие.

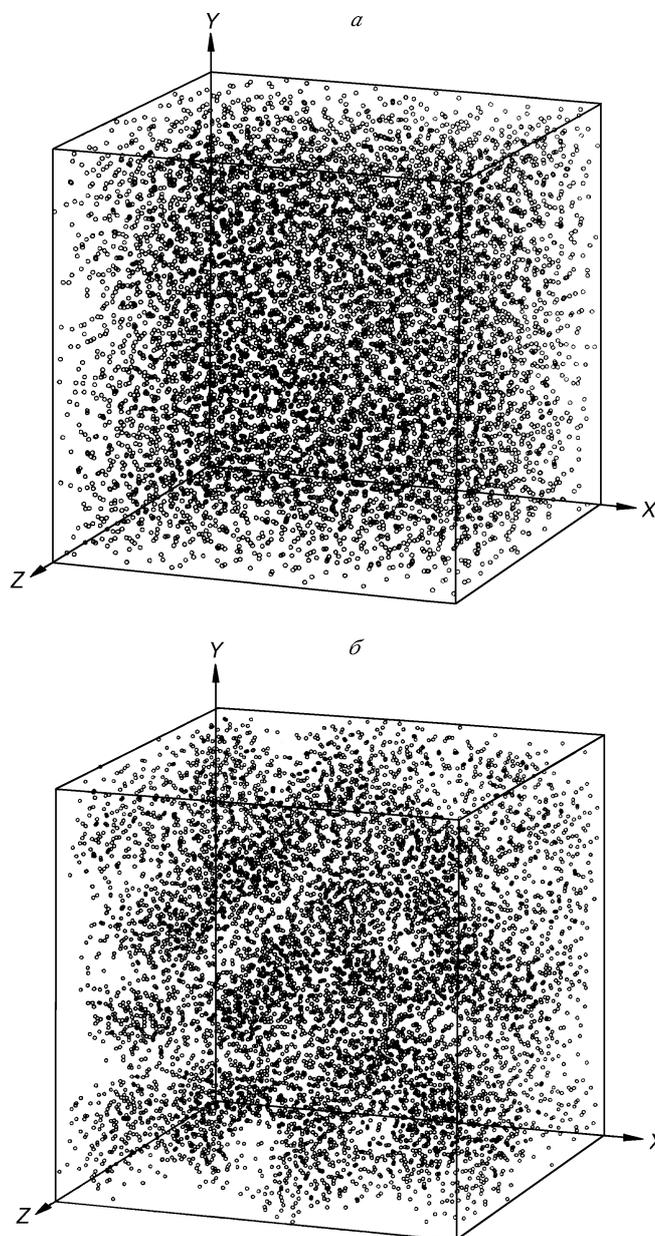


Рис. 1. Иллюстрация исследуемых моделей: плотная, $\varepsilon = 0,41$ (а), рыхлая, $\varepsilon = 0,63$ (б). Каждая модель содержит 8000 частиц внутри модельного бокса. Кружками отмечены центры всех частиц, входящих в модель

МЕТОД АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ПОР

Для анализа пустот в наших моделях используется подход Вороного—Делоне [15]. Многогранники Вороного и симплексы Делоне давно служат инструментом для описания структуры жидкостей и стекол [16, 17]. В последнее десятилетие интерес к этим геометрическим построениям возрос, стали использовать полное

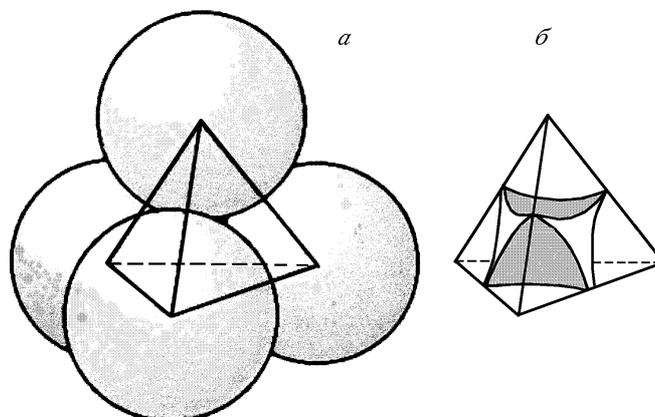


Рис. 2. Четверка шаров, иллюстрирующая симплекс Делоне (а). Пустое пространство внутри симплекса Делоне представляет простейшую (симплициальную) полость (б). Окна, ведущие в эту полость, расположены на гранях симплекса

разбиение Вороного—Делоне: всю мозаику симплексов Делоне и многогранников Вороного.

Построения Вороного—Делоне оказались удобными также для анализа структуры пор. Исходным построением здесь является симплекс Делоне. Он определяется четверкой взаимно ближайших шаров и представляет собой тетраэдр с вершинами на центрах этих шаров (рис. 2, а). Таким образом, с помощью симплекса Делоне можно определить простейшую (симплициальную) полость: пустой объем, заключенный между этой четверкой шаров (см. рис. 2, б). Каждая грань симплекса определяет окно, ведущее внутрь симплициальной полости. Это свойство отдельного симплекса Делоне было подмечено уже сравнительно давно (см., например, [18, 19]).

Разбиение Вороного—Делоне системы шаров дает нам все симплексы и их связность. Это означает, что мы можем выделять и более сложные поры, представляя их в виде кластера из нескольких симплексов (рис. 3). Можно также исследовать сразу всю систему пор. Математическая сторона этого вопроса недавно была подробно изложена в [20], некоторые методические моменты рассмотрены

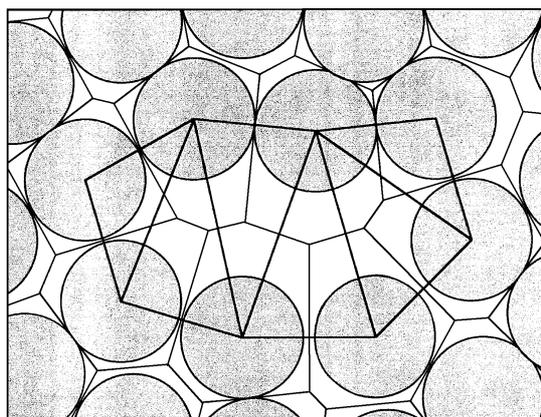


Рис. 3. Двумерная иллюстрация представления пор с помощью симплексов Делоне. Большая пора является объединением нескольких симплициальных полостей (выделены толстыми линиями). Тонкими линиями показаны ребра многогранников Вороного, определяющие "навигационную карту" системы

также в работах [21, 22]. Практическое применение данного подхода было начато в [23] для изучения проницаемости плотных монодисперсных систем. В работах [24, 25] метод получил дальнейшее развитие и использован для изучения потока жидкости через различные упаковки шаров. Те же геометрические идеи были реализованы в [2] для нахождения пор, доступных для пробной частицы заданного радиуса, в плотных жидкостях с целью ускорения расчета химического потенциала.

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.

АНАЛИЗ СИМПЛИЦИАЛЬНЫХ ПОЛОСТЕЙ

На рис. 4, *a* и *b* для плотной и рыхлой моделей показаны 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. Первый максимум, расположенный примерно на $0,081D$, соответствует проходам между плотными тройками шаров. Напомним, что для правильной треугольной конфигурации твердых шаров этот радиус равен $R_1 = 0,07735D$. Конфигурации шаров, близкие к правильным треугольным, образуют грани как для хороших тетраэдрических, так и октаэдрических конфигураций шаров. Второй максимум лежит примерно на $0,2D$, что близко к радиусу сферы, вписанной внутрь правильной октаэдрической конфигурации твердых шаров ($0,2071D$). Обычно говорят, что такие радиусы обусловлены наличием в системе окон в виде квадратных конфигураций шаров. Однако в нашем подходе, где мы работаем с симплексами Делоне, каждое окно образуется, по определению, только тремя шарами. Поэтому в наших терминах это значение радиуса следует относить к "широким" граням симплексов, по которым симплексы объединяются в составные поры. В данном случае это октаэдрические полости. Для рыхлой модели (см. рис. 4, *b*) отметим длинный хвост, затянутый в сторону больших радиусов. Он указывает на наличие больших пустот в модели. Видно, что с заметной вероятностью

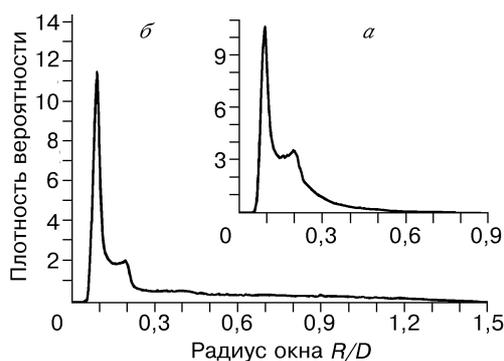


Рис. 4. Распределение радиусов окон симплициальных полостей для плотной (*a*) и рыхлой (*b*) упаковок сферических частиц. За единицу длины выбран диаметр частиц D

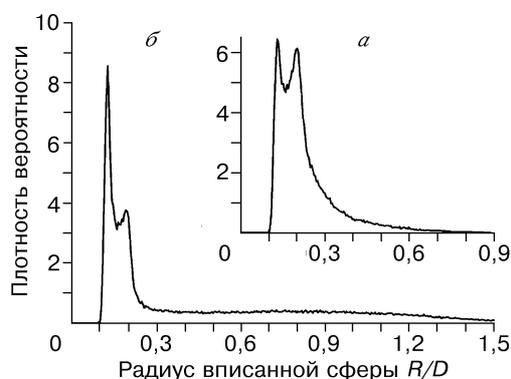


Рис. 5. Распределение радиусов сфер, вписанных внутрь симплициальных полостей для плотной (а) и рыхлой (б) моделей

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

На рис. 5, а и б показаны распределения для радиусов сфер, вписанных внутрь симплициальных полостей. Они похожи на распределения рис. 4. Максимумы на малых радиусах отвечают тем же тетраэдрическим и октаэдрическим конфигурациям. Положение первого пика здесь равно $0,12D$, что близко к радиусу сферы, вписанной внутрь правильной тетраэдрической конфигурации твердых шаров ($0,11235D$). Положение второго пика то же самое, что и на рис. 4 ($0,2D$). Это понятно, так как сфера, вписанная в октаэдрическую полость, совпадает со сферами, вписанными в широкие окна симплексов, составляющих октаэдрическую конфигурацию.

Для каждой модели приведенные распределения получены усреднением по трем независимым реализациям. Небольшие относительные отклонения между реализациями внутри одной модели заметны только на хвостах распределений. Отметим, что система из 8000 частиц разбивается примерно на 50000 симплексов Делоне, которые определяют соответственно примерно 100000 несовпадающих окон.

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 сводится к проблеме связей на сетке Вороного [26]. 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. Для достаточно малого зонда доступно все межшаровое пространство.

Такое последовательное выделение пор имеет аналогию с экспериментальными методами исследования структуры пор: ртутной порометрией (вдавливание несмачивающей жидкости в образец), капиллярной конденсацией или десорбцией смачивающей жидкости [27]. На рис. 6, а и 7, а приведены кривые "интрузии" для наших моделей — доля объема пор, доступных для зонда радиуса R , как функция от R . Отметим, что объем поры мы определяем как сумму объемов симплициаль-

ных полостей, составляющих данную пору. При этом объем симплицеальной полости рассчитывается как объем соответствующего симплекса Делоне за вычетом объема частей шаров, входящих в этот симплекс.

Пунктирные кривые на рис. 6, *a* и 7, *a* показывают долю объема всех пор, доступных для размещения зонда текущего радиуса R . Подчеркнем, что до порога перколяции ($R > R_c$) все они являются только потенциально доступными, так как для реальной интрузии необходим путь, по которому зонд может достичь поры. Перколяционный кластер (после того как он возникнет) тоже учитывается в этих кривых. В пределе малых R доступным становится весь пустой объем системы.

Сплошные линии показывают изменение объема для перколяционного кластера. Эти кривые возникают скачком при $R = R_c$, так как в момент своего появления перколяционный кластер уже имеет свой собственный ненулевой объем. Значение критического радиуса, усредненное по трем реализациям, для плотной модели равно $R_c = 0,185 \pm 0,004D$ для рыхлой модели $R_c = 1,07 \pm 0,05D$. (Из-за того, что значения порогов перколяции R_c для разных реализаций модели несколько различаются, возникает сложность при усреднении результатов для перколяционного кластера. Чтобы обойти эту трудность, мы дополнительно построили кривые для перколяционного кластера для каждой реализации в единицах ее собственного критического радиуса R_c , как это обычно делается в теории перколяции. После чего усреднение по реализациям не вызывает проблем. Наконец, усредненную кривую пересчитывали обратно в единицы D , используя среднее по конфигурациям значение R_c .)

В плотной модели значительная доля пустого объема находится внутри тетраэдрических и октаэдрических полостей. Больших пор здесь сравнительно мало. Поэтому мал и критический радиус зонда. Заметим, что его величина ($R_c = 0,185D$)

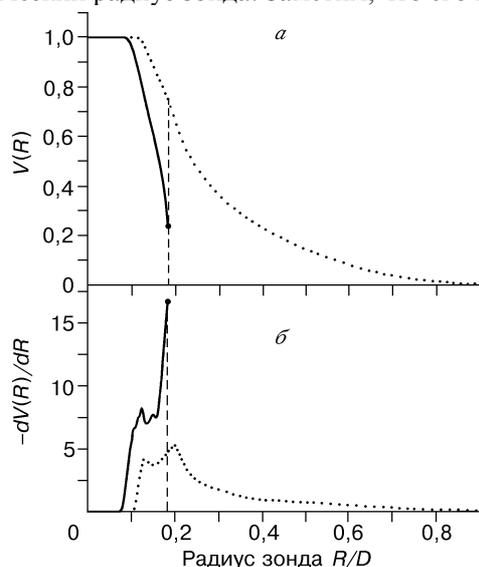


Рис. 6. Зависимость доли пустого пространства, доступного для зонда, как функция от радиуса зонда (*a*) и ее производная (*б*) для плотной модели. Пунктирные линии — для всех пор в образце, где смог бы поместиться заданный зонд. Сплошная линия — только для перколяционного кластера. Критическое значение радиуса зонда $R_c = 0,185D$

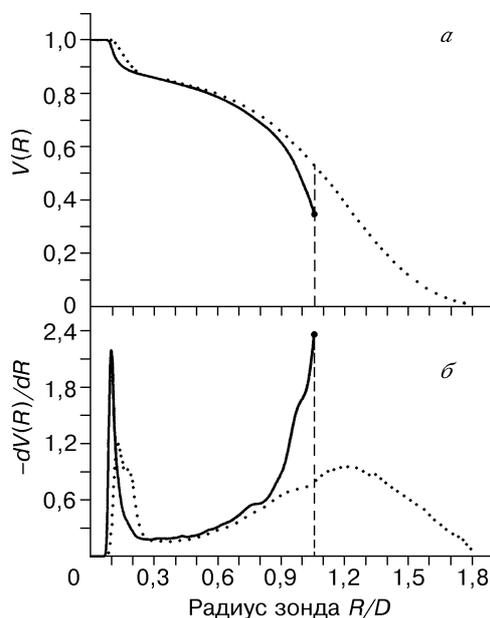


Рис. 7. То же, что и на рис.6, но для рыхлой модели. $R_c = 1,06D$

оказывается меньше, чем характерный радиус сфер, вписанных в октаэдрические поры ($R = 0,2D$, см. рис. 5).

В рыхлой модели имеется много пор, куда можно вставить зонд, радиус которого на порядок больше, чем характерный размер полостей внутри плотной упаковки. Основной объем пор приходится на такие поры, и перколяция возникает при больших радиусах. Отметим также резкое приращение объема при малых радиусах зонда, связанное с подключением полостей, содержащихся внутри плотной укладки частиц. Прирост составляет примерно 10 % от общего пустого объема. Из этого, кстати, можно заключить, что на долю плотноупакованных областей приходится примерно 30 % общего объема модели.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОР

Интересной характеристикой порового пространства является производная от кривой интрузии. На рис. 6, б и 7, б такие производные рассчитаны для вышеупомянутых кривых. Численное дифференцирование кривых было проведено стандартным способом, однако исходные кривые были предварительно сглажены. (Без сглаживания на кривых интрузии имеются мелкие ступеньки, обусловленные дискретным подключением отдельных кластеров, что приводит к "шуму" на дифференциальной кривой, особенно при больших радиусах.)

Рассмотрим картину, получающуюся для перколяционного кластера (сплошные линии). Для обеих моделей 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 плотной модели они содержат примерно 40 % объема всего пустого пространства, для рыхлой — 20 %, что видно из сравнения сплошных и пунктирных кривых на рис. 6, а и 7, а. При уменьшении радиуса зонда эти поры начинают воссоединяться с перколяционным кластером, обуславливая быстрое увеличение его объема. Однако "запас" таких достаточно больших пор скоро истощается, и рост объема перколяци-

онного кластера замедляется. В дальнейшем его прирост идет только за счет все более мелких пор.

Отметим, что рассмотренный механизм эффективного прироста объема перколяционного кластера за счет потенциально доступных больших пор может реализоваться в экспериментальной порометрии и приводить к появлению пика на дифференциальной кривой. Действительно, объем ртути, внедренной в образец при данном 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, естественно, замедлится. В результате на дифференциальной кривой может появиться пик, природа которого имеет обсуждаемую тривиальную причину. Этот момент следует подчеркнуть особо, так как экспериментально наблюдаемые пики на дифференциальной кривой обычно связывают с наличием характерных пор соответствующего размера. Однако в данном случае мы видим, что местоположение пика не связано с преимущественным наличием в образце пор данного размера. Отметим, что на распределении радиусов вписанных сфер (см. рис. 5, б) отсутствует какая-либо особенность при значении R порядка $1,0D$, соответствующем положению максимума дифференциальной кривой на рис. 7, б.

Для обеих моделей на дифференциальных кривых виден другой четкий пик в области малых R вблизи $R = 0,1D$. В данном случае его положение соответствует масштабу основных полостей в плотной упаковке. Отметим, что этот пик мономодальный (имеет один максимум). Особенно четко это видно для рыхлой модели на рис. 7, б. Этот результат указывает на то, что заполнение октаэдрических и тетраэдрических полостей происходит одновременно: в те и другие ведут одинаковые окна. Напомним, на распределениях радиусов окон и вписанных сфер имеется два максимума в этой области R (см. рис. 4 и 5).

Пунктиром на рис. 6, б и 7, б изображены производные от соответствующих пунктирных кривых на рис. 6, а и 7, а, при расчете которых не разделялись доступные и потенциально доступные поры. Такие кривые не моделируют процесса интрузии, но характеризуют общую картину устройства порового пространства. Отметим, что пик на дифференциальной кривой в рыхлой модели при малых радиусах бимодален (кроме главного максимума видно четкое плечо). Это отражает тот факт, что тетраэдрические и октаэдрические полости здесь учитываются независимо, без подключения их к единому кластеру.

Периодические граничные условия, используемые в наших моделях, означают, что мы работаем внутри бесконечного образца и не рассматриваем поверхностные эффекты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью прямого численного моделирования построены большие модели упаковок одинаковых сферических частиц и проведен анализ структуры порового пространства этих моделей. Для анализа использован геометрический подход Вороного—Делоне. В этом подходе все пустое пространство разбивается на элементарные (симплициальные) полости, которые связаны в единую мозаику. Это дает возможность одновременно рассматривать как структуру отдельных микрополостей, так и строение всей системы пор целиком.

По аналогии с методом ртутной порометрии построены "кривые интрузии", указывающие долю объема пор, доступных для зонда данного размера. Анализ таких кривых позволяет исследовать иерархию пор в образце. Изучены две моде-

ли, имеющие пористость $\varepsilon = 0,41$ и $\varepsilon = 0,63$. Для более детального моделирования порометрических экспериментов необходимо дополнить геометрический подход физическим содержанием. В частности, при изучении интрузии ртути необходимо учитывать угол смачивания. В данной работе эти проблемы не затрагиваются. Мы демонстрируем принципиальную возможность количественного анализа структуры пор для описания подобных процессов. Рассматриваемый подход представляется весьма перспективным. Конкретные приложения его будут опубликованы в ближайшем будущем.

Данная работа была сделана при поддержке Интеграционного гранта СО РАН 97-29, а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 98-03-32371.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenfield M.D., Theodorou D.N. // *Macromolecules*. – 1993. – **26** – P. 961 – 996.
2. Bieshaar R., Geiger A., Medvedev N.N. // *Mol. Simulation* – 1995. – **15**. – P. 189 – 196.
3. Tanaka H. // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – 282. – P. 133 – 138.
4. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – С. 231 – 277.
5. Frevel L.K., Kressley L.J. // *Analit. Chem.* – 1963. – **35**. – P. 1492 – 1502.
6. Karnaukhov A.P. // *Kinet. Catal.* – 1971. – **12**. – P. 1025 – 1235.
7. Sahimi S. *Application of percolation theory*. – N.Y.: Taylor & Francis, 1994. – P. 252.
8. Zhdanov V.P., Fenelonov V.B., Efremov D.K. // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1987. – **120**. – P. 218 – 231.
9. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // *Докл. АН.* – 1999. – **364**, № 3. – С 337 – 341.
10. Feder J., Giaver I. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – **78**. – P. 144 – 152.
11. Oger L., Gervois A., Troadec J.P., Rivier N. // *Philosophical Magazine B.* – 1996, – **74** (2). – P. 177 – 197.
12. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids*. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – P. 386.
13. Bernal J.D. // *Proc. Roy. Soc. London.* – 1964. – **A280**. – P. 299 – 320.
14. Luchnikov B.A., Medvedev N.N., Naberukhin Yu.L., Novikov V.N. // *Phys Rev. B.* – 1995. – **51**. – P. 15569 – 15572.
15. Voronoi G.F. // *J. Reine Angew. Math.* – 1908. – **134**. – P. 198 – 287; 1909. – **136**. – P. 67 – 181.
16. Finney J.L. // *Roy. Soc. London.* – 1970. – **319**. – P. 479 – 507.
17. Kimura M., Yonezawa F. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1984. – **61-62**. – P. 535 – 543.
18. Ridgway K., Turbuk K.J. // *British Chem. Eng.* – 1967. – **12**, N 3. – P. 384 – 388.
19. Mason G. // *J. Coll. Interface Sci.* – 1972. – **41**, N 2. – P. 208 – 227.
20. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры неупорядоченных систем. Докторская диссертация, 1996, Новосибирск, ВЦ СО РАН.
21. Медведев Н.Н. // *Докл. АН.* – 1994. – **337**, № 6. – С. 767 – 771.
22. Sastry S., Corti D.S., Debenedetti P.G., Stillinger F.H. // *Phys. Rev. E.* – 1997. – **56**(5). – P. 5524 – 5532.
23. Bryant S., Blunt M. // *Phys. Rev.* – 1992. – **46**, N 4. – P. 2004 – 2011.
24. Thompson K.E., Fogler H.S. // *AIChE Journal.* – 1997. – **43** (6). – P. 1377 – 1389.
25. Mason G., Mellor D.W. // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1995. – **176**(1). – P. 214 – 225.
26. Kerstein A.R. // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1983. – **16**. – P. 3017 – 3065.
27. S.J. Gregg, K.S.W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*. – L.: Acad. Press, 1982 (second ed.). – P. 430.

Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3
Новосибирск 630090
E-mail: nikmed@ns.kinetics.nsc.ru
Институт катализа СО РАН
Новосибирск

Статья поступила
2 июля 1998 г.