Журнал технической физики, 2016, том 86, вып. 10

01

Исследование проницаемости и перколяционных свойств систем твердых прямоугольных частиц методом компьютерного моделирования

© *А.И. Тупицына,*[1] *Ю.А. Фадин*[2]

[1] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО),
197101 Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: atupitsyna@mail.ru

(Поступило в Редакцию 21 декабря 2015 г.)

Методом компьютерного моделирования исследована двумерная пористая среда, содержащая твердые частицы прямоугольной формы. Использовалась модель непересекающихся прямоугольников на квадратной решетке. Изучено влияние площади, линейных размеров и степени ориентации прямоугольников на перколяцию пор и частиц системы при различных способах наполнения решетки. Проведен сравнительный анализ полученных зависимостей и предложены объяснения обнаруженным эффектам.

Введение

При исследовании неоднородных сред методами компьютерного эксперимента широко используется модель перколяции.

В последние 15−20 лет в связи с успехами наноиндустрии получили развитие модели перколяции неточечных объектов различной формы. Такие модели применяются для изучения свойств материалов из углеродных нанотрубок, полимерных и керамических материалов с наноразмерными наполнителями, композиционных пленок и адсорбированных слоев. Одной из важных задач исследования систем с неточечными объектами является установление зависимости между параметрами частиц и значением их критической концентрации, или порога перколяции, Pc. Наиболее простая модель, позволяющая исследовать связь между характеристиками частиц и перколяционными свойствами системы, реализуется путем наполнения квадратной решетки неперекрывающимися или частично перекрывающимися прямоугольниками. Перколяция прямоугольных частиц на квадратной решетке исследовалась в работах [1–8]. В работах [1,2] изучалась перколяция квадратов, осаждаемых на решетке методом случайной последовательной адсорбции (RSA). Авторами [3–5] рассматривалась перколяционная задача r-меров на квадратной решетке (r-мером называется прямоугольник длиной $L = r$ и шириной $d = 1$). Зависимость перколяционных свойств от осевого отношения $r = L/d$ и степени ориентации прямоугольников исследовалась в работах [6–8].

Тем не менее результаты исследований систем, образованных прямоугольными частицами, нельзя считать исчерпывающими. Возможность исследования перколяции твердых частиц в моделях RSA является сильно ограниченной из-за явления джемминга. Джеммингом называется эффект достижения предельной концентрации $\rho_j < 1$. Выводы авторов [3–5] не согласуются между собой. Данные о перколяции прямоугольников с $d > 1$ практически отсутствуют. Для получения более полной информации о влиянии параметров частиц на специфику перколяционного перехода необходимы дополнительные исследования.

Систему непересекающихся прямоугольных объектов на квадратной решетке можно рассматривать и как модель пористой среды. Пространство пор в этой модели образует совокупность узлов решетки, не занятых частицами. Проницаемость среды определяется значением порога перколяции пор Pr, т. е. минимальной концентрацией свободных ячеек, при которой образуется поровый перколяционный кластер. Можно предположить, что факторы, влияющие на перколяцию твердых частиц, будут оказывать воздействие (противоположного характера) на проницаемость среды. В этой связи представляет интерес исследование перколяционных свойств частиц и проницаемости системы в рамках одной модели.

В настоящей работе моделировалась двумерная пористая среда, сформированная прямоугольными твердыми частицами. Рассматривались зависимости порога перколяции изотропных и анизотропных частиц от их площади и степени ориентации, а также зависимости перколяции пор (проницаемости среды) от тех же факторов. Наполнение решетки осуществлялось двумя способами: по алгоритму случайной последовательной адсорбции (Random Sequential Adsorption (RSA)) и по алгоритму сканирования решетки (Grid Scan Algorithm (GSA)). Метод GSA не дает эффекта джамминга и позволяет исследовать системы, содержащие частицы больших размеров.

Описание метода GSA приведено в разд. 1 настоящей работы.

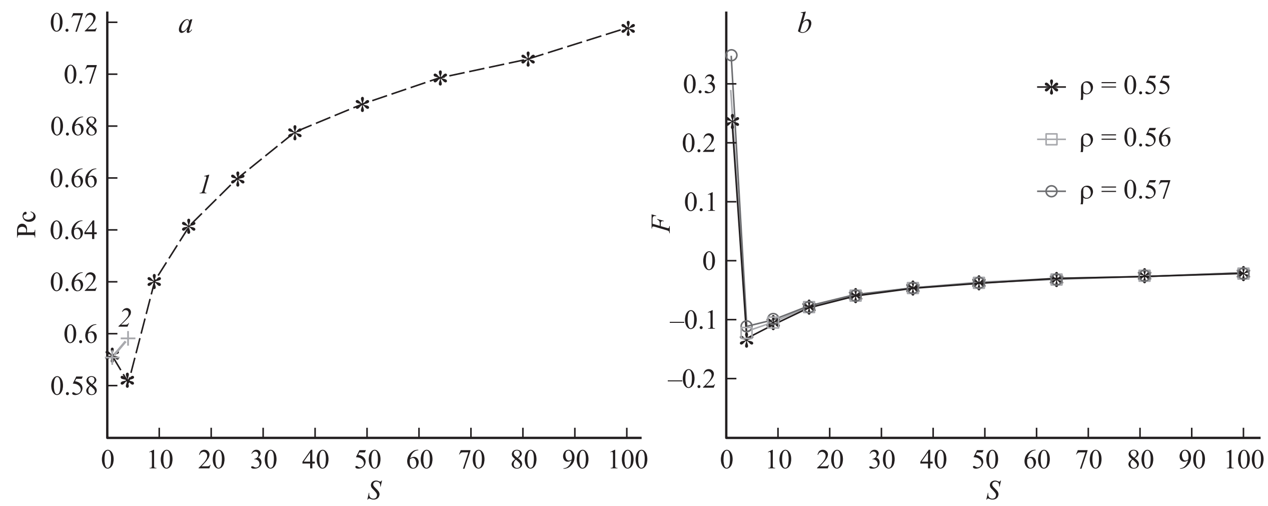

Рис. 1. *a* — зависимости порога перколяции твердых частиц квадратной формы Pc от площади частиц S. Единица измерения площади — элементарная ячейка решетки. *1* соответствует решетке, наполняемой по методу GSA, *2* — системе, сформированной по методу RSA. *b* — зависимости свободной энергии Гельмгольца F системы твердых квадратов от площади квадратов при значениях объемной концентрации ρ, близких к Pc.

1. Техника моделирования

Моделирование проводилось на двумерных квадратных решетках, размеры которых составляли 300×300, 500×500 и 600×600 элементарных ячеек, в зависимости от размеров частиц. Основная часть результатов получена на решетке 300×300, на решетках больших размеров рассматривались лишь системы прямоугольников с $L > 20$.

Конфигурации твердых частиц на решетке создавались двумя способами: по механизму RSA и с помощью алгоритма GSA.

Суть последнего метода заключается в следующем: задается тестовый параметр P_{0t} — вероятность того, что узел решетки (точнее, правая верхняя вершина элементарной ячейки) совпадает с одной из вершин прямоугольника. Узлы нумеруются и просматриваются последовательно, друг за другом, в порядке возрастания их индексов. В случае обнаружения вершины прямоугольника задается ориентация одной его стороны (как правило более длинной), причем вектор ориентации $\mathbf{l}$ указывает в случайно выбранном, одном из четырех направлений на решетке (вверх, вниз, влево, вправо). Ориентация другой стороны задается в одном из двух направлений, перпендикулярных к $\mathbf{l}$. Далее прямоугольник достраивается с учетом запрета на пересечения фигур.

Первоначально низкое значение P_{0t} увеличивают до тех пор, пока при некотором $P_{0t} = P_{0c}$ в системе не возникает перколяция. Для расчета значения порога перколяции генерировалось 70−100 конформаций при фиксированном P_{0c}. Порог перколяции считался достигнутым, если по крайней мере 50% от всех конформаций содержали перколяционный кластер.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Изотропные частицы

2.1.1. Перколяция твердых частиц. На рис. 1, *a* представлены зависимости порога перколяции Pc твердых частиц квадратной формы от площади частицы. В системах, созданных по методу RSA, порог перколяции определяется лишь для частиц с $L = 1$, 2, где L — сторона квадрата ($L = d$). Перколяция квадратов больших размеров не наблюдается из-за джемминга. В связи с этим нами будет обсуждаться лишь одна зависимость — для структур, сформированных по механизму GSA. Из рисунка видно (кривая *1*), что увеличение размеров (площади S) частиц приводит к возрастанию величины порога перколяции во всем интервале исследуемых значений, за исключением области $S \in (1{-}4)$. В точке $S = 4$ зависимость имеет минимум. Для прояснения возможных причин наблюдаемой немонотонности рассмотрим графики кривых $F(S)$ на рис. 1, *b*, где F — свободная энергия Гельмгольца статистического ансамбля твердых квадратов в единицах $K_B T$, K_B — постоянная Больцмана, T — температура. Величина свободной энергии рассчитывается следующим образом [9]:

$$F = F_0 + F_{id} + F_{ex}, \tag{1}$$

где F_0 — константа, F_{id} — свободная энергия идеального газа частиц:

$$F_{id} = c\ \ln(c) - c, \tag{2}$$

c — численная концентрация, т. е. количество квадратов в единице двумерного объема: $c = N_p/V = \rho/S$, где N_p — число частиц, V — объем системы, ρ — объемная концентрация, или плотность заполнения.

Определение порога перколяции твердых квадратов различными методами

Метод	Площадь квадрата, S				
		1	4	9	16
RSA	Порог перколяции, Pc	0.589 ± 0.002	0.591 ± 0.002	–	–
GSA		0.589 ± 0.002	0.571 ± 0.002	0.609 ± 0.002	0.631 ± 0.002
MK		0.589 ± 0.001	0.57 ± 0.001	0.594 ± 0.001	0.625 ± 0.001

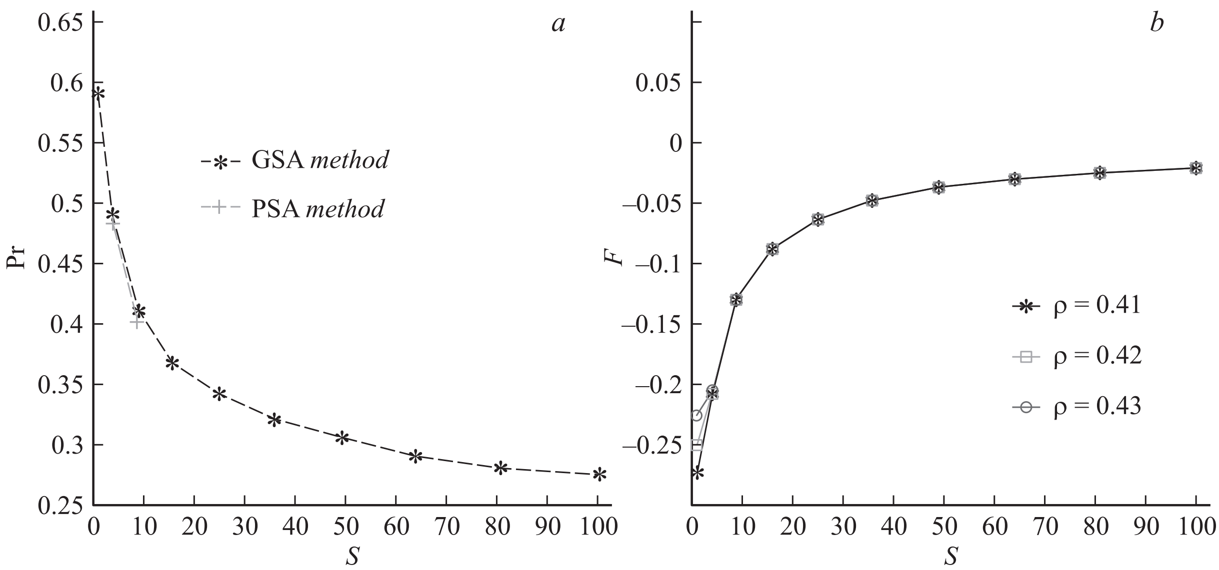

Рис. 2. a — Зависимости порога перколяции пор Pr от площади квадратов S. *1* — метод GSA, *2* — метод RSA. b — Зависимости свободной энергии Гельмгольца F системы твердых квадратов от площади квадратов при значениях концентрации ρ, близких к $(1 - \mathrm{Pr})$.

F_{ex} — составляющая свободной энергии, зависящая от размеров квадратов:

$$F_{ex} = c\,(-\ln(1-\rho) + 0.5c/(1-\rho) * V^0), \qquad (3)$$

где $V^0 = V_{excl} - 2S$, V_{excl} — двумерный исключенный объем — область, занимаемая двумя частицами и недоступная для проникновения других частиц, $V_{excl} = 4L^2$.

Отметим, что для ансамбля твердых частиц в отсутствие сил притяжения свободная энергия Гельмгольца содержит только энтропийную составляющую, т. е. минимум свободной энергии соответствует максимуму энтропии.

Видно, что минимум кривой *1* на рис. 1, a совпадает с минимумом свободной энергии на рис. 1, b. Это обстоятельство может указывать на связь между значениями критической концентрации и термодинамическими характеристиками системы. Следует, однако, иметь в виду, что сравнение кривых имеет смысл лишь в том случае, если представленные на них зависимости относятся к одним и тем же конфигурациям системы. Формулы (1)–(3) справедливы для однородной системы в состоянии термодинамического равновесия. Это, в частности, означает, что частицы в объеме системы распределены равномерно ($c = \mathrm{const}$, $\rho = \mathrm{const}$).

Для исследования перколяционных свойств ансамбля твердых частиц в состояниях, наиболее близких к термодинамически равновесным, нами были проведены тестовые расчеты значений Pc нескольких систем с большими значениями N_p (малыми S) методом Монте-Карло (MC). В целях сокращения времени вычислений моделирование проводилось на решетке размером 100×100. Генерация конфигураций осуществлялась путем пошагового сдвига случайного квадрата с запретом на пересечения фигур. В ходе моделирования было реализовано 5×10^5 конфигураций до достижения системой состояния равновесия и столько же в состоянии равновесия.

Результаты тестового моделирования представлены в таблице. Из данных таблицы следует, что в случае малых частиц ($S \leq 4$) величины критической концентрации для наиболее вероятных конфигураций, реализованных методами MC и GSA, практически совпадают. Для квадратов с $S = 9$ и $S = 16$ значения Pc, вычисленные по методу GSA, оказываются выше, чем значения, рассчитанные методом MC. Учитывая тот факт, что

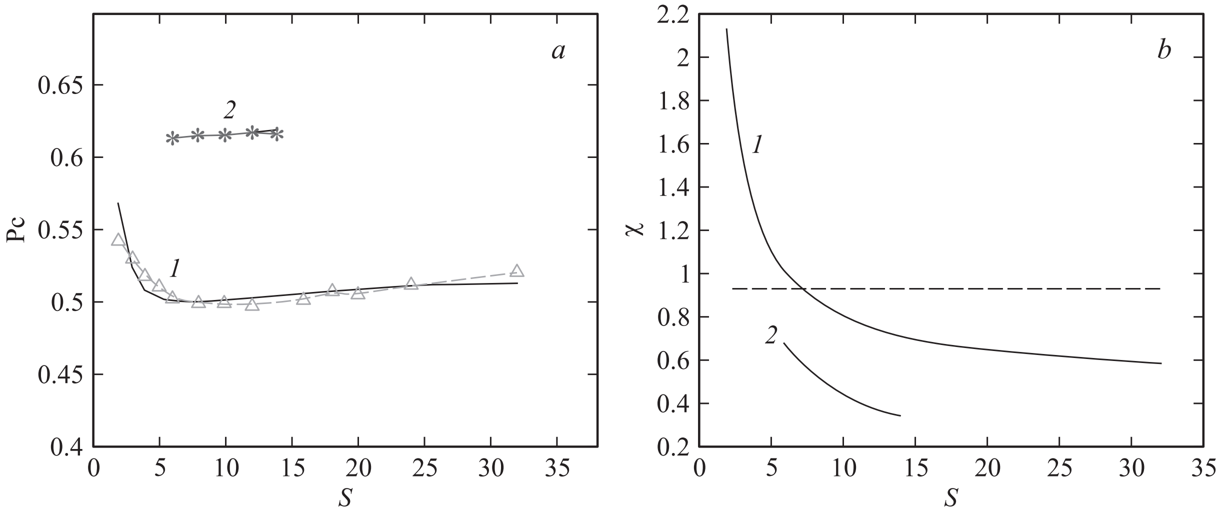

Рис. 3. Системы прямоугольников, сформированные по методу RSA. *a* — зависимости Pc от площади прямоугольников *S*. *1* — $d = 1$, *2* — 2. Сплошные линии соответствуют зависимостям, рассчитанным по формуле (5) при $a = 0.5$; $b = 2.2$ (кривая *1*) и $a = 0.61$; $b = 0.17$ (кривая *2*). *b* — зависимости параметра $\chi = B/S$ от площади неориентированных прямоугольников *S*. *1* — $d = 1$, *2* — 2. Штриховая линия — прямая $\chi = 0.93$.

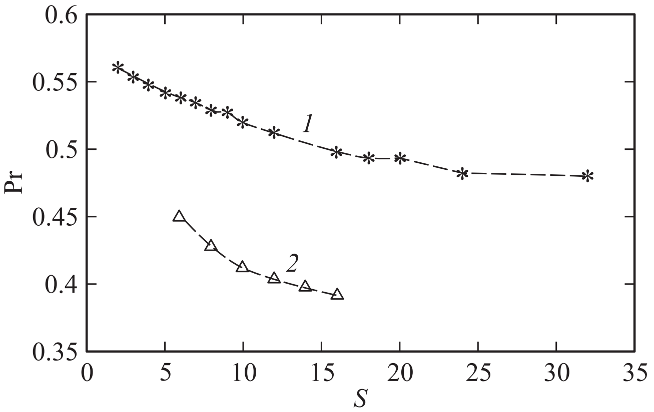

Рис. 4. Зависимости порога перколяции пор Pr от площади прямоугольников *S*. *1* — $d = 1$, *2* — 2.

свободная энергия наиболее вероятных конфигураций МС минимальна, из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) наименьшее значение функции Pc(S) Pc_min соответствует ансамблю, характеризующемуся наименьшей свободной энергией (максимальной энтропией) при $\rho \to$ Pc_min,

2) наименьшее значение Pc соответствует конфигурации (состоянию системы) с наименьшей свободной энергией, т. е. наиболее близкой к термодинамически равновесной.

Резкое возрастание Pc(S) в области больших значений S вызвано, по-видимому, увеличением роли локальных флуктуаций и нарушением статистических закономерностей в системах с малым числом частиц.

2.1.2. Перколяция пор. Известно [10], что увеличение размеров твердых частиц в реальных пористых системах приводит к увеличению связности пор, что, в свою очередь, вызывает рост проницаемости среды.

Аналогичное поведение характерно для систем, моделируемых в нашем компьютерном эксперименте. На рис. 2, *a* представлены кривые зависимостей значений критической концентрации пор от площади квадратов S. Как видно из рисунка, значение Pr при росте S монотонно снижается. Максимальное значение Pr_max достигается при $S = 1$ и составляет 0.591, что соответствует плотности заполнения $\rho_{\mathrm{Pr}} = 1 - \mathrm{Pr\_max} = 0.409$. Отметим, что свободная энергия Гельмгольца F, как функция от площади частиц при $\rho \to \rho_{\mathrm{Pr}}$, в точке $S = 1$ принимает наибольшее значение (рис. 2, *b*). Исходя из наблюдаемой контраналогии с перколяционными свойствами твердых частиц, можно предположить, что низкие значения Pr свойственны низкоэнтропийным системам, в частности системам с неравномерным распределением плотности заполнения.

2.2. Анизотропные частицы

2.2.1. Системы, сформированные по механизму RSA. Прямоугольники с $L > d$ обладают вращательной степенью свободы и при определенных условиях способны к формированию ориентационно-упорядоченных структур. Степень упорядоченности, или степень ориентации частиц характеризуется величиной $g = N_{\parallel}/N_p$, где $N_{\parallel}$ — количество прямоугольников, ориентированных параллельно друг другу.

На рис. 3, *a* приведены кривые зависимостей порога перколяции прямоугольных частиц с $d = 1$ и $d = 2$ от площади прямоугольников для систем, сформированных

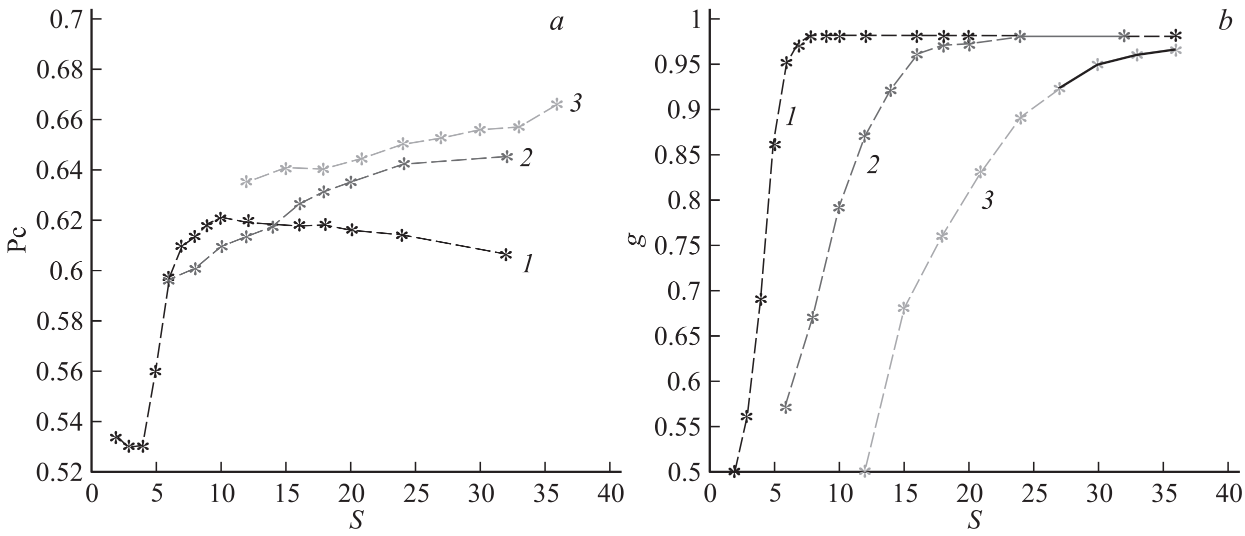

Рис. 5. Системы прямоугольников, сформированные по методу GSA. *a* — зависимости Pc от площади прямоугольников S. *1* — $d = 1$, *2* — $d = 2$, *3* — $d = 3$. *b* — зависимости степени ориентации прямоугольников g от S при $\rho = \mathrm{Pc}(S)$. *1* — $d = 1$, *2* — 2, *3* — 3.

по механизму RSA. Рассматриваемые системы являются изотропными, т. е. степень ориентации частиц $g = 0.5$.

Из рисунка видно, что для прямоугольников с $d = 1$ (r-меров) критическая концентрация Pc при увеличении размеров частиц изменяется немонотонно. Порог перколяции уменьшается с ростом S при $S < 7$, в области $S \in (7 - 10)$ наблюдается широкий минимум, и при дальнейшем увеличении площади Pc начинает слабо расти. Для систем с $d = 2$ зависимость $\mathrm{Pc}(S)$ демонстрирует очень слабый рост во всем исследуемом интервале изменений S. (Определение Pc при $S > 14$ или $L > 7$ невозможно из-за джемминга).

Наблюдаемое уменьшение величины порога перколяции на начальном участке кривой *1* на рис. 3, *a* может быть объяснено ростом удельного среднего исключенного объема $B = V_{excl}/S$ или плотности связей (контактов) при возрастании S. Средний исключенный объем для прямоугольников с длиной L и шириной d определяется следующим образом:

$$V_{excl} = g^2 V_{\parallel} + (g-1)^2 V_{\parallel} + 2g(g-1)V_{\perp}, \qquad (4)$$

где $V_{\parallel} = 4Ld$ — исключенный объем двух параллельно ориентированных прямоугольников, $V_{\perp} = (L+d)^2$ — исключенный объем двух перпендикулярно ориентированных прямоугольников.

Из (4) следует, что для прямоугольников величина B, вообще говоря, зависит от S.

Таким образом, при $L > d$ $\mathrm{Pc}(S)$ является функцией двух переменных $\mathrm{Pc}\big(B(S), S\big)$. Вид функции $\mathrm{Pc}\big(B(S), S\big)$ определяется совместным „вкладом“ каждой из двух величин, влияющих на значение порога перколяции. Для того чтобы оценить вклад каждой из переменных, определим функцию $\chi\big(B(S), S\big)$ со следующими свойствами:

1) $\mathrm{Pc}(B(S), S) = T(\chi)$,
2) $\chi\big(B(S), S\big) = G\big(B(S)\big)Q(S)$,
3) $\mathrm{Pc}(B(S), S)$ обращается в минимум при $\chi = \chi_m$,
4) $\mathrm{Pc}(B(S), S)$ убывает при $G\big(B(S)\big) > \chi_m Q(S)^{-1}$,
5) $\mathrm{Pc}(B(S), S)$ возрастает при $G\big(B(S)\big) < \chi_m Q(S)^{-1}$.

В простейшем случае, очевидно, $\chi(B(S), S) = B/S$. Минимум функции $\mathrm{Pc}(B(S), S)$ кривой *1* на рис. 3, *a* ($d = 1$) находится вблизи $S_m = 7$, следовательно, $\chi_m = \chi(B(S_m), S_m) \sim 0.93$. Функцию $T(\chi)$ зададим в виде

$$T(\chi) = a^* \exp\big(b^*(1 - \beta\chi^{\alpha})^2\big), \qquad (5)$$

где параметры β и α определяются из условия минимума функции при $\chi \approx \chi_m$ ($\beta = 1.02$, $\alpha = 0.26$), a и b — положительные коэффициенты, которые зависят от формы конкретных объектов (рис. 3, *a*). Таким образом, $\mathrm{Pc}\big(B(S), S\big)$ убывает при $B > \chi_m S$ и возрастает при при $B < \chi_m S$.

На рис. 3, *b* представлены зависимости χ от S для прямоугольников с $d = 1$ и $d = 2$. В первом случае функции $\chi(S)$ пересекают прямую $\chi = \chi_m$ (кривая *1*), в то время как кривая *2* расположена ниже прямой. Такое поведение $\chi(S)$ объясняет немонотонный характер зависимости $\mathrm{Pc}(S)$ при $d = 1$ и монотонное возрастание функции при $d = 2$ (рис. 3, *a*).

Эффект роста B в ориентационно-неупорядоченных средах, по-видимому, оказывает влияние на степень связности пор. Из рис. 4 видно, что зависимости $\mathrm{Pr}(S)$ значительно слабее для прямоугольников, чем для квадратов (рис. 2, *a*), причем для частиц с $d = 2$ зависимость выражена сильнее, чем для r-меров. Тем не менее монотонность убывания $\mathrm{Pr}(S)$ не нарушается ни в одном случае.

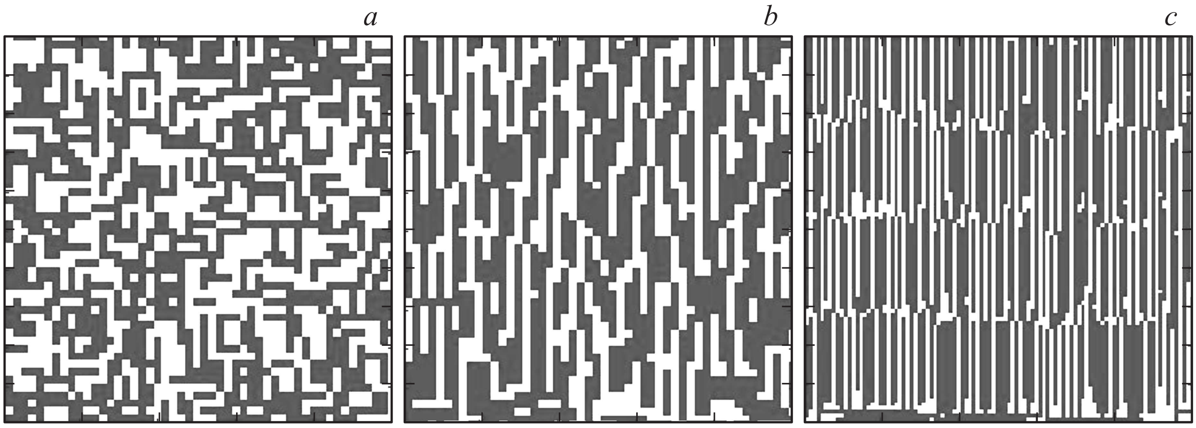

Рис. 6. Фазы, образуемые r-мерами. a — изотропная фаза. $L = 3$. b — нематическая фаза. $L = 6$. c — смектическая фаза. $L = 20$.

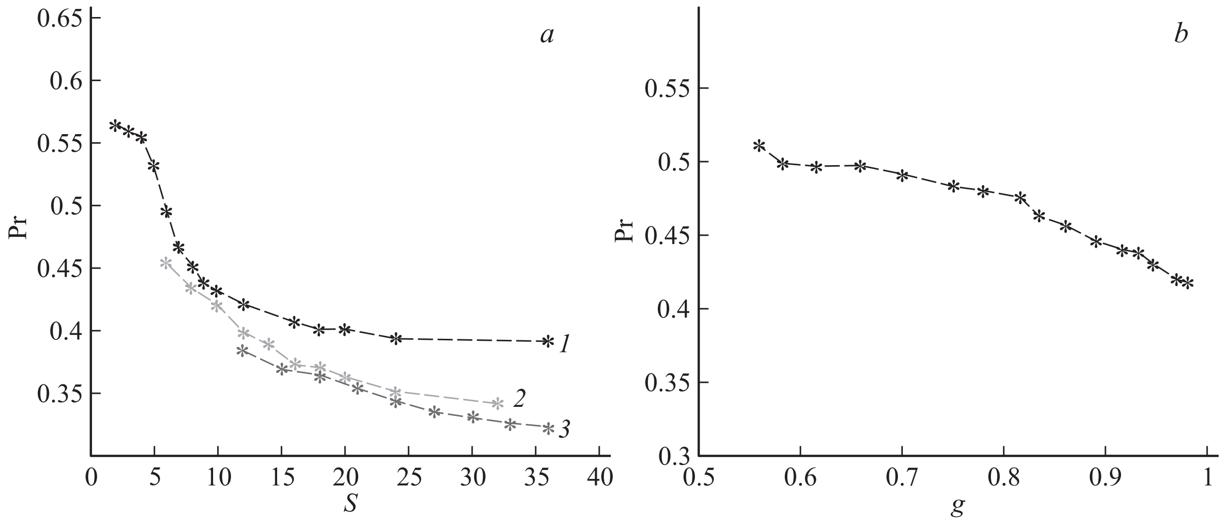

Рис. 7. a — зависимости порога перколяции пор Pr от площади прямоугольников S. *1* — $d = 1$, *2* — 2, *3* — 3. b — зависимости порога перколяции пор Pr от степени упорядочения r-меров g. $L = 12$.

2.2.2. Системы, сформированные методом GSA. Особенность моделей пористых сред, реализуемых по алгоритму GSA, заключается в том, что в таких средах могут осуществляться фазовые переходы. Достаточно „длинные" анизотропные частицы при определенном значении плотности заполнения самопроизвольно образуют ориентационно-упорядоченные фазы, так же как и в термодинамически равновесных системах. Рассмотрим кривую *1* на рис. 5, a, демонстрирующую изменения Pc при росте S для r-меров ($d = 1$). В области значений $S \in (2-4)$ зависимость порога перколяции от S практически отсутствует, далее в интервале значений $S \in (4-6)$ наблюдается резкий скачок Pc; при дальнейшем увеличении площади прямоугольников кривая образует плато, а при $S \geq 12$ Pc(S) медленно убывает. На рис. 5, b показаны зависимости степени упорядоченности от площади частиц. Сравнение кривых *1* на рис. 5, a, b позволяет сделать вывод о том, что изменение характера зависимости Pc(S) при переходе от систем с $d = 1$, $S \leq 4$ к системам с $d = 1$, $S \geq 5$ связано с резким возрастанием степени ориентации частиц в интервале изменений $S \in (4-6)$. Таким образом, r-меры с $S < 4$ при $\rho =$ Pc образуют неориентированную фазу, r-меры с $S \in (4-6)$ — частично ориентированную фазу, и при $S > 6$ r-меры практически полностью ориентированы. Рост критической концентрации при ориентации частиц объясняется тем, что увеличение g приводит к уменьшению среднего исключенного объема (формула (4)).

Представляет интерес изменение характера зависимости Pc(S) r-меров при $S \geq 12$. Этот эффект вызван, по-видимому, дополнительным упорядочением ориентированных структур при увеличении размеров прямоугольников, а именно упорядочением центров частиц, или трансляционным упорядочением. На рис. 6 показаны моментальные снимки (snapshots) систем r-меров в различных фазовых состояниях. На снимке 6, a изображена неупорядоченная изотропная фаза. На рис. 6, b показана нематическая фаза r-меров, характеризующаяся ориентационным упорядочением и трансляционным беспорядком. На рис. 6, *c* представлена смектическая ориентированная фаза, в которой частицы распределены периодическими слоями (трансляционное упорядочение). Очевидно, для r-меров, образующих периодическую структуру, увеличение размера прямоугольника, т. е. длины периода, приводит к понижению порога перколяции.

Прямоугольники с $d > 1$ также способны формировать ориентированные структуры (рис. 5, *a*,*b*), однако увеличение степени упорядоченности не приводит к таким резким изменениям перколяционных свойств частиц, как в случае r-меров. Это не удивительно, поскольку относительное изменение исключенного объема при возрастании g для прямоугольников с $d = 2$ и $d = 3$ не является столь значительным, как для прямоугольников с $d = 1$ при одинаковых площадях фигур. Частицы с $d = 2$, $L \geq 18$ образуют смектическую фазу, для частиц с $d = 3$ в исследуемом диапазоне изменений S периодическая структура не реализуется.

Интересно, что кривая зависимости $\Pr(S)$ для систем r-меров (рис. 7, *a*) также имеет S-образный вид, характерный для кривых фазовых переходов. Величина порога перколяции пор изменяется незначительно в области малых значений S, в интервале $S \in (4 - 6)$, $\Pr(S)$ резко убывает, при дальнейшем увеличении размера частиц график постепенно выходит на плато. Наблюдаемые особенности графика указывают на зависимость порога перколяции пор от степени ориентации твердых частиц. Действительно, ориентация r-меров приводит к понижению значения Pr, рис. 7, *b*.

Заключение

В работе исследована зависимость перколяционных переходов твердых прямоугольных частиц в пористой среде от размеров и формы прямоугольников. Показано, что на критическую концентрацию Pc оказывают влияние преимущественно два фактора: равномерность распределения частиц по объему системы и величина удельного исключенного объема. В случае изотропных частиц первый фактор является определяющим. При увеличении размеров квадратов равномерность распределения нарушается, что приводит к возрастанию значения порога перколяции. В случае анизотропных частиц увеличение площади прямоугольников S приводит к изменению средней величины удельного исключенного объема B; причем для неориентированных частиц $B(S)$ есть возрастающая функция. Возрастание степени ориентации прямоугольников g ведет к убыванию $B(g)$, при этом для частиц с сильной анизотропией формы ($d = 1$, $L > 4$) критическая концентрация резко возрастает.

Установлено, что увеличение размеров прямоугольников во всех случаях приводит к уменьшению порога перколяции пор и увеличению проницаемости среды. Наиболее сильно этот эффект проявляется для изотропных частиц. Показано также, что критическая концентрация пор для ориентационно-упорядоченных структур r-меров ниже, чем в случае неупорядоченных сред.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13–08–00553).

Список литературы

[1] *Nakamura M.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1986. Vol. 19. P. 2345–2351.
[2] *Nakamura M.* // Phys. Rev. A. 1987. Vol. 36. P. 2384–2388.
[3] *Becklehimer J., Pandey R.B.* // Physica A. 1992. Vol. 187. P. 71–76.
[4] *Vandewalle N., Galam S., Kramer M.* // Eur. Phys. J. B. 2000. Vol. 14. P. 407–410.
[5] *Kondrat G., Pekalski A.* // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 63(5). P. 051108(1–5).
[6] *Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N.* // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. P. 3933–3943.
[7] *Cherkasova V.A., Tarasevich Y.Y., Lebovka N.I., Vygornitskii N.V.* // Eur. Phys. J. B. 2010. Vol. 74(2). P. 205–209.
[8] *Лебовка Н.И., Выгорницкий Н.В., Гончарук А.И.* // Наноструктурное материаловедение. 2011. № 4. С. 57–65.
[9] *Heras D., Martinez-Raton Y., Velasco E.* // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 76. P. 031704(1–11).
[10] *Bear. J.* Dynamics of Fluids in Porous Media. New York: Elsever, 764 p.