



УДК 519.27

**С.С. Секержицкий**

канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики  
Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина  
e-mail: [Sekerzhitsky@rambler.ru](mailto:Sekerzhitsky@rambler.ru)

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ В СВЯЗУЮЩЕМ

*Исследовано случайное расположение сферических частиц наполнителя одного размера в связующем, для чего в рамках метода Монте-Карло введена функция зависимости числа конфигураций от параметров заполнения. Исследование данной функции на экстремум позволило определить понятие наиболее вероятного состояния, коэффициент заполнения которого ограничивает сверху величину реальных коэффициентов заполнения наполненных систем.*

### Введение

В настоящее время, как, впрочем, и в последние несколько десятков лет, при создании новых материалов, включая современные наноразмерные технологии, актуальным является вопрос математического моделирования случайного расположения частиц наполнителя в связующем – гомогенной среде. При этом определяющим является коэффициент заполнения  $\varphi = \frac{V_H}{V}$  – отношение суммарного объема частиц наполнителя к объему системы в целом. Исследователи провели достаточное число экспериментов, в результате чего в настоящее время общепризнанным является следующий факт: если частицы наполнителя размещаются в связующем без перемешивания, то невозможно достичь величины коэффициента заполнения больше, чем 0,58, при самом же тщательном перемешивании верхняя ее граница равна 0,64 [1].

Автором в течение ряда лет выполнен цикл работ, в рамках которых проведено успешное математическое моделирование данного процесса. При этом в качестве эффективного аппарата был использован метод Монте-Карло, а также введены понятия конфигурация и состояние наполненной системы, с целью теоретического обоснования существования предельных значений коэффициентов заполнения при изготовлении гетерогенных систем с большим числом частиц наполнителя, соответствующим количеству наночастиц в макроскопических объемах. Следует отметить тот факт, что частицы наполнителя, несмотря на их малые размеры, микрочастицами не являются, что позволяет адекватно рассмотреть решение предложенной задачи без привлечения основных положений квантовой механики, но опираясь на ее идеологию. В то же время, количество частиц наполнителя достаточно для применения основных подходов статистической физики.

В настоящей работе рассмотрено приближение невзаимодействующих сферических частиц одного размера (монодисперсный наполнитель), которые удерживаются на своих местах в связующем после окончания процесса «насыпания», без или с перемешиванием. Частицы реального наполнителя отличаются как по форме, так и по степени взаимодействия друг с другом, поэтому, полученные результаты представляют некоторое приближение, что не снижает их ценность.

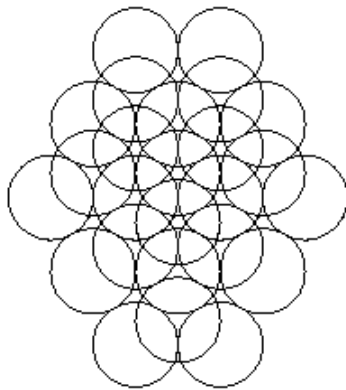
Нами последовательно рассмотрены плотнейшие гексагональная и кубическая упаковки, введена функция состояния, позволяющая рассчитать число конфигураций, соответствующее данному значению коэффициента заполнения, а также обсуждены проблемы, связанные с величиной репрезентативного объема системы.



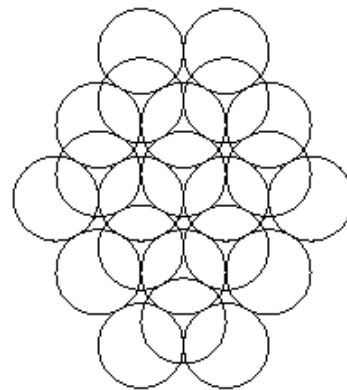
### Плотнейшыя упаковки

Для того чтобы «уложить» сферические частицы одинакового размера для достижения максимального значения коэффициента наполнения, следует реализовать одну из плотнейших упаковок: на плоскости располагаем шары так, чтобы их центры находились в вершинах правильных шестиугольников, стороны которых равны удвоенному радиусу шаров. Затем такой же слой располагаем над первым, при этом шары второго слоя размещаются во впадинах между шарами первого. Поступаем далее аналогичным образом, и если шары третьего слоя находятся над впадинами между шарами первого слоя, то это кубическая плотнейшая упаковка, а если над шарами первого слоя, то гексагональная (рисунок 1) [2]. Регулярных упаковок, более плотных, чем данные, до сих пор никто не придумал, при этом, как сказано в [1] «while many mathematicians believe and all physics know that density cannot exceeds  $\frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0,74048\dots$ , the best rigorous

limit that has been derived is  $\sqrt{18}\left(\arccos\frac{1}{3} - \frac{\pi}{3}\right) = 0,77963\dots$ ».



а) кубическая



б) гексагональная

Рисунок 1. – Плотнейшие упаковки одинаковых сферических частиц

Для расчета максимальных значений коэффициентов наполнения кубической и гексагональной упаковок поступают следующим образом: если соединить центры соседних шаров, то все пространство системы полностью, без промежутков разобьется на координационные тетраэдры и октаэдры (рисунок 2). Причем число координационных тетраэдров вдвое больше, чем октаэдров. Поскольку каждая частица входит в восемь тетраэдров и шесть октаэдров, и в тетраэдре четыре, а в октаэдре шесть частиц, то числа тетраэдров  $N_T$  и октаэдров  $N_{ОКТ}$  связаны с числом частиц наполнителя  $N_1$  соотношением:

$$N_T = 2N_{ОКТ} = 2N_1. \quad (1)$$

Объемы тетраэдров и октаэдров связаны с длинами их ребер и, следовательно, радиусами частиц наполнителя



$$V_{\text{окт}} = 4V_T = \frac{8\sqrt{2}}{3} R_1^3. \quad (2)$$

где  $R_1$  – радиус частицы наполнителя.

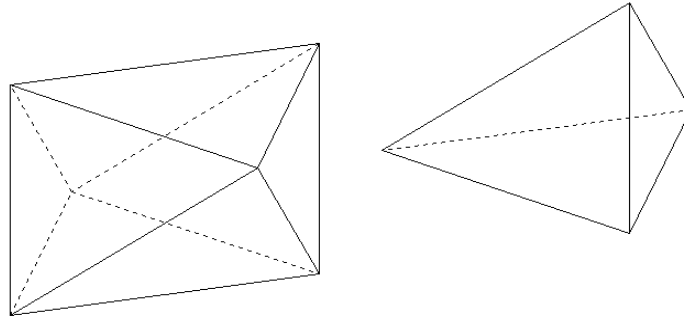


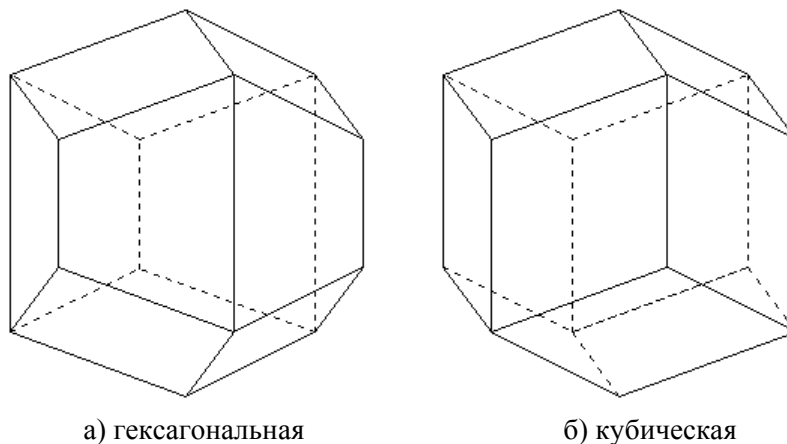
Рисунок 2. – Координационные октаэдр и тетраэдр

Поскольку объем сферической частицы, радиуса  $R_1$ :  $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3$ , то коэффициент наполнения плотнейшей упаковки сферических частиц равного размера имеет вид

$$\varphi_0 = \frac{N_1 V_1}{N_T V_T + N_{\text{окт}} V_{\text{окт}}} = \frac{N_1 \frac{4}{3} \pi R_1^3}{2N_1 \frac{2\sqrt{2}}{3} R_1^3 + N_1 \frac{8\sqrt{2}}{3} R_1^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74048, \quad (3)$$

как уже было указано выше.

Традиционное использование координационных тетраэдров и октаэдров в целом ряде случаев весьма затруднительно, поэтому автор предложил использовать для выполнения пространства структурные полиэдры Вороного [2] – множества точек, которые расположены к центру данной сферической частицы ближе, чем к центру любой другой (рисунок 3).



а) гексагональная

б) кубическая

Рисунок 3. – Структурные полиэдры Вороного



Такое определение структурных полиэдров позволяет включить в процесс расчета их объемов, как в случае вышерассмотренных плотнейших упаковок, так и при случайном расположении центров сферических частиц наполнителя метод Монте-Карло, применение которого в совокупности с элементарными геометрическими преобразованиями определяет его объем. В случае плотнейших упаковок

$$N_{II} = N_1, V_{II} = 4\sqrt{2}R_1^3. \quad (4)$$

Отсюда получим то же, что и в (3) значение коэффициента заполнения плотнейших упаковок:

$$\varphi_0 = \frac{N_1 V_1}{N_{II} V_{II}} = \frac{N_1 \frac{4}{3} \pi R_1^3}{4\sqrt{2}R_1^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74048. \quad (3')$$

Если же построить плотнейшую упаковку сферических частиц одного размера только лишь из координационных тетраэдров, что актуально для наполнителя с сильным притяжением их друг к другу, то при малом числе частиц возможно достижение коэффициента заполнения, соответствующее значению коэффициента заполнения одного тетраэдра:

$$\varphi'_0 = \frac{V'_1}{V_T} = \sqrt{18} \left( \arccos \frac{1}{3} - \frac{\pi}{3} \right) = 0,77963\dots \quad (5)$$

Однако при значительном числе частиц наполнителя, представляющего наночастицы в макроматериале, такой результат не представляется возможным.

### Функция состояния

Перейдем теперь от регулярных плотнейших к случайным упаковкам, которые получаются при произвольном расположении частиц наполнителя в связующем. Следуя [3], положим число конфигураций, соответствующих произвольному расположению одной частицы наполнителя в связующем пропорциональным объему системы, незаполненному прочими частицами наполнителя:

$$\omega_1 = \text{const} \left( V - \frac{(N_1 - 1)V_1}{\varphi_0} \right). \quad (6)$$

Поскольку расположение каждой из  $N_1$  невзаимодействующих частиц наполнителя независимо друг от друга, они могут расположиться в данном объеме системы  $V$  произвольным образом, образуя фиксированную конфигурацию. Число конфигураций, соответствующих состоянию с объемом  $V$  системы из  $N_1$  частиц наполнителя, равно произведению:

$$\Omega = \prod_{i=1}^{N_1} \omega_i = \text{const}' \left( V - \frac{(N_1 - 1)V_1}{\varphi_0} \right)^{N_1}. \quad (7)$$

Для определения постоянной  $\text{const}'$  используем тот факт, что в число конфигураций, соответствующих состоянию плотнейшей упаковки, при отсутствии перемешивания равно 1.



Окончательно получим:

$$\Omega_{\varphi} = \left( N_1 \left( \frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 \right) + 1 \right)^{N_1}. \quad (8)$$

Альтернативное рассмотрение системы, в которое частицы перемешиваются, приводит к следующему виду функции состояния:

$$\Omega_{\varphi} = N_1! \left( N_1 \left( \frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 \right) + 1 \right)^{N_1}. \quad (9)$$

Следует отметить, что данный результат в рамках вероятностного подхода впервые получен именно автором.

### Наиболее вероятные значения коэффициентов заполнения

Для описания наиболее вероятного состояния системы исследуем функции (8) и (9) на экстремум. С этой целью, вместо объема системы  $V$  введем параметр  $C$  – число частиц в ее плотнейшей упаковке, а также величину  $x = \frac{\varphi_0}{\varphi}$ , характеризующую ее плотность. С учетом этого (8) и (9) примут вид:

$$\Omega_{\varphi} = \left( \frac{C}{x} (x-1) + 1 \right)^{\frac{C}{x}}, \quad (8')$$

$$\Omega_{\varphi} = \left( \frac{C}{x} \right)! \left( \frac{C}{x} (x-1) + 1 \right)^{\frac{C}{x}}. \quad (9')$$

Проведя расчеты для различных чисел частиц наполнителя в плотнейшей упаковке, обнаружим существование наиболее вероятного состояния как при отсутствии перемешивания, так и в случае его наличия.

Результаты расчетов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. – Наиболее вероятные значения коэффициентов заполнения ( $\varphi_{HB}$ ) для числа частиц наполнителя в плотнейшей упаковке ( $C$ ) (без перемешивания)

$C$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\varphi_{HB}$	0,49	0,51	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,57	0,57

Таблица 2. – Наиболее вероятные значения коэффициентов заполнения ( $\varphi_{HB}$ ) для числа частиц наполнителя в плотнейшей упаковке ( $C$ ) (с перемешиванием)

$C$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\varphi_{HB}$	0,61	0,63	0,63	0,64	0,64	0,65	0,65	0,65	0,66	0,66

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод: величины наиболее вероятных коэффициентов заполнения систем как при отсутствии перемешивания, так и при его наличии смещаются в область максимальных значений (плотнейших упа-



ковок). По-видимому, следует говорить о существовании некоторого репрезентативного объема, учет размеров которого объясняет результаты экспериментов.

### **Заклучение**

В развитие приведенных в работе результатов возможно рассмотрение наполненных систем как с би-, так и с полидисперсным наполнителем. Увеличение числа его фракций приводит к существенному повышению предельных значений коэффициентов наполнения, что необходимо для создания натуральных систем с требуемыми физическими свойствами.

Результаты, полученные в работе, представляют интерес для различных специалистов, занимающихся созданием, в рамках нанотехнологий, новых типов композиционных материалов.

### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Visscher, W. M. Computer Experiments and Disordered Solids / W. M. Visscher, J. E. Gubernatis // Dynamical Properties of Solids / ed. by G. R. Horton and A. A. Maradudin. - Amsterdam, 1980. – Vol. 4. – P. 63–155.
2. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. – М. : Мир, 1967. – 389 с.
3. Гиббс, Д. В. Термодинамика. Статистическая физика. / Д. В. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 584 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 03.10.2018

### ***Sekerzhitski S.S. Mathematical Modeling of Random Arrangement of Filler Particles in a Binder***

*In this work, the random arrangement of spherical filler particles of the same size in a binder is investigated, for which, in the framework of the Monte Carlo method, a function is introduced depending on the number of configurations on filling parameters. The study of this function on an extreme made it possible to define the concept of the most probable state, the filling coefficient of which limits from above the value of the real filling coefficients of the filled systems.*