

# Коэффициент случайной упаковки бинарной системы подобных частиц: новый взгляд на модель исключённого объёма Онзагера

Х. Дж. Х. Брауэрс

Исследуется коэффициент случайной упаковки бинарной системы из двух сортов подобных частиц с отношением размеров от единицы до более двух. Чтобы получить асимптотически правильное выражение для коэффициента упаковки таких бинарных систем, используется классическая модель исключённого объёма для сфероцилиндров и цилиндров, предложенная Онзагером [1]. Из разложения в ряд Тейлора следует, что увеличение коэффициента упаковки за счёт бинарной полидисперсности составляет  $2f(1-f)X_1(1-X_1)(u-1)^2 + O((u-1)^3)$ , где  $f$  — коэффициент упаковки моноразмерных частиц,  $X_1$  — числовая доля компонента,  $u$  — отношение размеров двух сортов частиц. Это уравнение прекрасно согласуется с полуэмпирическим выражением Мангельсдорфа и Вашингтона [2] для случайной плотной упаковки (Random Close Packing, RCP) сфер. Объединив оба подхода, мы предлагаем общее явное выражение для коэффициента бидисперсной упаковки, применимое к отношениям размеров значительно выше двух. Это выражение детально сравнивается с результатами компьютерного моделирования случайной плотной упаковки бинарной системы сфероцилиндрических частиц, включая сферы, и случайных неплотных упаковок сферических частиц ( $1 \leq u \leq 2$ ). Полученное общее выражение в замкнутой форме без параметров, которое содержит коэффициент упаковки моноразмерной системы, отношение размеров и состав смеси частиц, отлично согласуется с набором данных по упаковке, установленных путём компьютерного моделирования с использованием четырёх различных алгоритмов как для RCP, так и для случайной рыхлой упаковки (Random Loose Packing, RLP). Кроме того, проведённый анализ позволяет получить карту коэффициента монодисперсной упаковки для широкого набора форм частиц в различных состояниях уплотнения. Явные границы между RCP и RLP на этой карте хорошо согласуются со всеми рассмотренными данными. В приложении представлен обзор опубликованных значений коэффициента монодисперсной упаковки (сферо)цилиндров для аспектных отношений  $l/d$  от нуля до бесконечности, а также для конфигураций упаковки RLP и RCP в сопоставлении с моделью Онзагера, основанной на понятии исключённого объёма. Приведён вывод коэффициента упаковки бинарной смеси дисков на плоскости ( $R^2$ ) и гиперсфер в  $R^D$  ( $D > 3$ ), мало отличающихся по размерам, с использованием той же модели.

**Ключевые слова:** твёрдые сферы, бинарные системы, плотная упаковка, случайная упаковка, отношение размеров, монодисперсные частицы

PACS numbers: 45.70.Cc, 71.55.Jv, 81.05.Rm

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.11.039606>

## Содержание

1. Введение (547).
2. Случайные упаковки бинарных смесей (сферо)цилиндров (548).
  - 2.1. Упаковка монодисперсной смеси.
  - 2.2. Объём частиц бинарных ансамблей.
  - 2.3. Исключённый объём бинарных (сферо)цилиндров.
  - 2.4. Коэффициент упаковки бинарной смеси (сферо)цилиндров.
3. Сравнение с полуэмпирической моделью случайной плотной упаковки сфер (551).

- 3.1. Полуэмпирическая модель RCP сфер.
  - 3.2. Сравнение моделей.
  4. Численное моделирование коэффициента упаковки случайной бидисперсной смеси сфероцилиндров (553).
    - 4.1. Генерация RCP сфер на компьютере.
    - 4.2. Упаковки сфероцилиндров.
    - 4.3. Случайная рыхлая упаковка шаров.
  5. Анализ моделей (556).
  6. Коэффициент упаковки монодисперсной смеси частиц (557).
    - 6.1. Диапазон значений коэффициента упаковки частиц данной формы.
    - 6.2. Влияние конфигурации на упаковку бидисперсной смеси.
  7. Заключительные замечания (559).
  8. Приложение А. Упаковка моноразмерных (сферо)цилиндров (561).
    - А.1. Сфероцилиндры и цилиндры с большим  $l/d$ .
    - А.2. Сфероцилиндры, конечное  $l/d$ .
    - А.3. Цилиндры, конечные значения  $l/d$ .
  9. Приложение Б. Коэффициент упаковки бинарной смеси подобных частиц в  $R^D$  ( $D \neq 3$ ) (563).
    - Б.1. Упаковка бинарной системы дисков/цилиндров на плоскости.
    - Б.2. Упаковка гиперсфер в  $D$ -мерном ( $D > 3$ ) пространстве.
- Список литературы (566).

Х. Дж. Х. Брауэрс (H. J. H. Brouwers)  
Department of the Built Environment,  
Eindhoven University of Technology,  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands  
E-mail: [jos.brouwers@tue.nl](mailto:jos.brouwers@tue.nl)

Статья поступила 13 июля 2023 г.,  
после доработки 24 октября 2023 г.

Посвящается моему покойному отцу Дж.Х.(Джеффу) Брауэрсу  
(Хер, 12 января 1916 г. – Маастрихт, 17 февраля 2019 г.)

## 1. Введение

Упаковка зернистого вещества — старая физическая, биологическая и математическая загадка, которой уделялось много внимания на протяжении тысячелетий [3]. Коэффициент упаковки частиц, в частности сфер, — простейший пример и одновременно одна из основных характеристик зернистого вещества. Проблемы с упаковкой встречаются повсеместно и возникают в транспортной, сельскохозяйственной, упаковочной и коммуникационной отраслях. Оптимальная упаковка твёрдых сфер высоких размерностей представляет интерес для кодов с исправлением ошибок в теории связи [4]. Кроме того, внимание исследователей обращено на выяснение геометрии упаковки и поиск путей к пониманию природы жидкостей, стёкол, металлов и металлоидов, а также зернистых материалов. Упаковка твёрдых сфер — простейший пример таких систем, как кристаллических, так и аморфных. Помимо научного, коэффициент упаковки частиц имеет техническое значение. Примерами являются бетон [5], керамика [6], слои катализаторов [7], штабеля угля и руды [7, 8], композитные материалы [9, 10], волокнистые фильтры [11], швейные материалы, нетканые материалы и волокнистые предметы гигиены [12]. Их технические свойства в значительной степени зависят от плотности упаковки частиц.

Наиболее плотная упаковка подобных частиц получается при упорядоченном (кристаллическом) расположении в виде решётки, которую можно рассчитать. Для сфер, например, кубическая решётка алмаза  $dc$  (diamond cubic), простая кубическая  $sc$  (simple cubic), решётки  $bcc$  и  $fcc/hcp$  имеют коэффициенты упаковки  $3^{1/2}\pi/16$  ( $\approx 0,34$ ),  $\pi/6$  ( $\approx 0,52$ ),  $3^{1/2}\pi/8$  ( $\approx 0,68$ ) и  $2^{1/2}\pi/6$  ( $\approx 0,74$ ) соответственно. Коэффициент неупорядоченной (случайной/аморфной) упаковки частиц зависит от степени уплотнения (например, рыхлая или плотная). Многочисленные расчёты и экспериментальные исследования подтвердили общий верхний предел для коэффициента случайной плотной упаковки (RCP) неупорядоченных сфер без трения,  $f_{\text{RCP}}^{\text{TCP}}$ , с согласованным значением примерно 0,64 [2, 6–8, 13–28]. Математически состояние RCP трудно определить, поскольку путём введения порядка можно получить более высокие коэффициенты упаковки. В работах [4, 29] было введено понятие "максимально случайно сжатого" (Maximum Random Jammed, MRJ) состояния, определяемого конфигурациями с минимальными значениями типичных параметров порядка. Для жёсткого уплотнения при наименьшем упорядочении получается коэффициент упаковки 0,64. Для случайной рыхлой упаковки (RLP) монодисперсных частиц также обнаружен воспроизводимый коэффициент упаковки [7, 14, 23, 30–35], для сфер  $f_{\text{RCP}}^{\text{RLP}} \approx 0,54$ , что является общепринятым значением для этого нижнего предела упаковки. В работах [4, 29] было показано, что в плотно сжатых системах шаров коэффициент упаковки может снижаться до 0,49, но при большем упорядочении. Такие упаковки сфер являются представителями целого семейства форм частиц, каждая из которых имеет свою характерную самую рыхлую и самую плотную конфигурацию упаковки. Членами этого семейства являются сфероцилиндры, цилиндры (с плоскими концами), кубы (и четыре других платоновых тела) и т.д.

При случайной упаковке частиц одинаковой формы и разных размеров, т.е. при создании полидисперсной упаковки, коэффициент упаковки увеличивается по сравнению с таковым для моноразмерных частиц, когда все частицы конгруэнтны (одинаковы), а связанное с этим сокращение объёма системы зависит от распределения частиц по размерам. Такую полидисперсную упаковку легко собрать из одинаковых по форме (подобных) частиц двух разных размеров — бинарной смеси. Упаковка бинарных систем подобных частиц изучалась в работах [2, 6, 15, 17, 19, 21, 36–41]. Для бинарных смесей с большим отношением размеров  $u$  ( $u \rightarrow \infty$ ), т.е. двух невзаимодействующих фракций, известно аналитическое выражение для коэффициента упаковки [6, 21, 40, 41]. В работах [36, 37] получены аналитические выражения для коэффициента упаковки кристаллических структур, состоящих из бидисперсной смеси хаотически расположенных твёрдых сфер, для другого предельного случая, когда отношение размеров  $u$  близко к единице ( $u \rightarrow 1$ ). Показано, что базовый подход к изучению объёмных искажений, вносимых парами неравных сфер, также применим к случайно упакованным сферам [38], что позволило получить аналитическое выражение для коэффициента упаковки бинарной смеси в этом предельном случае. Кроме того, хотя бинарная смесь двух сортов подобных частиц с небольшой разницей в размерах является относительно простой полидисперсной системой, она даёт основу для описания расположения более сложных полидисперсных структур, например, с геометрическим и биномиальным распределением по размерам [39]. Их можно описать статистически, рассматривая все бинарные комбинации частиц присутствующих в системе размеров [39], поэтому точное описание коэффициента упаковки каждой бинарной комбинации имеет решающее значение.

В данной работе для рассмотрения коэффициента упаковки случайного бинарного ансамбля подобных частиц с небольшими различиями в размерах мы возвращаемся к известной модели исключённого объёма Онзагера. Онзагер разработал эту оригинальную модель для описания фазового перехода изотропной жидкости в нематик (I–N-перехода) в смеси твёрдых стержнеобразных частиц (сфероцилиндров и цилиндров); модель была опубликована в основополагающей статье 1949 г. [1]. Концепция исключённого объёма была введена Куном в 1934 г. для изучения полимерных цепей [42]. Онзагер показал, что фазовый переход можно предсказать на основе парных взаимодействий (сфероцилиндров или цилиндров), представленных вторым вириальным членом в разложении свободной энергии системы. Формулы Онзагера для исключённого объёма в основном использовались для изучения упаковки моноразмерных частиц, хотя его модель учитывает два (сферо)цилиндра с разными диаметрами и длинами. Полидисперсная модель использовалась для изучения фазовых переходов в системах частиц различной длины [43–45], различного диаметра [46] или одинаковых объёмов [47]. Насколько известно автору, модель Онзагера ещё не использовалась для изучения упаковки бинарных смесей частиц. Именно упаковка бинарных смесей подобных частиц, т.е. частиц с одинаковым аспектным отношением (отношением длины к диаметру), и является предметом данного исследования. В настоящей статье основное внимание уделяется только коэффициенту упаковки, т.е. отно-

пению объёма частиц к общему объёму, занимаемому системой, который является важнейшей характеристикой ансамбля частиц.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 по теории Онзагера воспроизводится вывод формул для исключённого объёма в случае моноразмерных и бинарных пар (сферо)цилиндров. С помощью статистического подхода эти формулы используются для вывода замкнутого выражения коэффициента упаковки бинарной смеси вышеупомянутых частиц. Выражения для сфероцилиндров и цилиндров оказываются одинаковыми и независимыми от их формы (определяемой аспектным отношением). Изменение коэффициента упаковки моноразмерных частиц, вносимое бинарной полидисперсностью, является функцией произведения концентрации  $X_1(1 - X_1)$  и пропорционально квадрату относительной разности размеров  $(u - 1)$ . В разделе 3 приведено полуэмпирическое выражение коэффициента RCP для бинарной смеси сфер, основанное на функции уплотнения, предложенной Мангельсдорфом и Вашингтоном [2]. Показано, что при  $u \rightarrow 1$  это полуэмпирическое выражение переходит в выражение, полученное в разделе 2 из модели исключённого объёма Онзагера. Поскольку модель Онзагера применима также к бинарным системам частиц, отличных от сферических, данное полуэмпирическое выражение для RCP сфер обобщается путём введения множителя  $(1 - f)$ , который следует из модели, основанной на теории Онзагера (раздел 2). Квадратичные по  $(u - 1)$  выражения также сравниваются с выражениями первого порядка, первоначально предложенными в работе [38]. В разделе 4 оба новых выражения сравниваются с RCP численно смоделированной системы сфероцилиндров, включая сферы. Представлено также сравнение с коэффициентом RLP сфер, включающим фактор  $(1 - f)$ , который примерно на 25 % больше, чем коэффициент RCP сфер. Эти сравнения дают превосходное согласие по всему диапазону составов и отношений размеров  $u$ , значительно превышающему 2. В разделе 5 результаты компьютерной симуляции как RLP, так и RCP дополнительно анализируются путём масштабирования результатов и сравнения их с модельным расчётом, иллюстрируется влияние функций уплотнения из работ [1], [2] и [38]. Увеличение коэффициента упаковки за счёт бинарной полидисперсности определяется фактором  $f(1 - f)$ . На основе обзора литературы в разделе 6 анализируется величина этого фактора для ряда форм частиц и конфигураций упаковки (от рыхлой до плотной). Выводы собраны в разделе 7.

Хотя в настоящей статье основное внимание уделяется упаковкам бидисперсных систем в трёх измерениях ( $D = 3$ ), в приложении А представлен обзор упаковок монодисперсных (сферо)цилиндров. В данном приложении показано, что для монодисперсных упаковок модель исключённого объёма Онзагера качественно корректна. Это не удивительно, поскольку модель применима к коллоидам при тепловом равновесии. Несмотря на это наблюдение, в данной статье делается важный вывод о том, что применение модели даёт беспараметрическое выражение в замкнутой форме, которое правильно предсказывает влияние бидисперсности на коэффициент упаковки. В приложении Б подход исключённого объёма применён к  $R^2$  (бинарная система дисков/цилиндров, случайно упакованная на плоскости) и к  $R^D$  ( $D > 3$ , бинарные гиперсферы или  $D$ -сферы).

Таким образом, пересмотрев модель исключённого объёма Онзагера и обобщив её на упаковки бинарных смесей частиц, мы получили общее и точное выражение для коэффициента упаковки, применимое к отношениям размеров, равным, по крайней мере, двум (RLP и RCP), а также к большому набору различных сфероцилиндров. Следовательно, классическая работа Онзагера содержит гораздо больше информации и имеет более широкое применение, чем обычно принято считать.

## 2. Случайные упаковки бинарных смесей (сферо)цилиндров

В данном разделе анализируется упаковка бинарной смеси подобных цилиндров и сфероцилиндров (бинарная смесь — смесь частиц одинаковой формы, но двух дискретно различающихся размеров) с использованием теории исключённого объёма Онзагера [1], разработанной для случайно ориентированных (сферо)цилиндров. Зохер [48] обнаружил, что коллоидные растворы стержнеобразных частиц претерпевают фазовый переход при превышении критической концентрации. Они представляют собой хорошую модель для жидких кристаллов, и Онзагер понял, что система твёрдых стержней может переходить из изотропной фазы в нематическую, когда плотность становится достаточно большой. Далее, основываясь на понимании того, что для объяснения этого изотропно-нематического (I–N) перехода необходимы только парные взаимодействия, он разработал физически и математически прозрачную модель, основанную на рассмотрении объёма пары частиц и их исключённом объёме.

Результаты модели Онзагера представляют фундаментальный интерес; они также оказались полезными для изучения перколяции [49, 50] и упаковки монодисперсной смеси частиц [51–53]. Сначала воспроизведём расчёт коэффициента упаковки монодисперсной смеси сфероцилиндров и цилиндров по Онзагеру, а затем впервые применим модель Онзагера к упаковке бинарной смеси.

### 2.1. Упаковка монодисперсной смеси

Рассмотрим случай цилиндров и сфероцилиндров одинакового размера (конгруэнтных). И те и другие являются центрально-симметричными частицами с диаметром  $d$ , длиной  $l$  и аспектным отношением  $l/d$ , причём сфероцилиндры с обоих концов закрыты полусферами того же диаметра, так что их полная длина равна  $l + d$ . Объём пары частиц каждого сорта определяется выражением

$$2V_{\text{спс}} = \frac{\pi d^3}{3} + \frac{\pi d^2 l}{2}, \quad (1)$$

$$2V_{\text{кул}} = \frac{\pi d^2 l}{2} \quad (2)$$

для сфероцилиндров и цилиндров соответственно.

Для того чтобы оценить объём, занимаемый двумя частицами, Онзагер вычислил усреднённый по ориентации исключённый объём  $V_e$ . Это объём, недоступный одной частице из-за присутствия другой, что зависит от размера и формы частицы. Исключённый объём пары

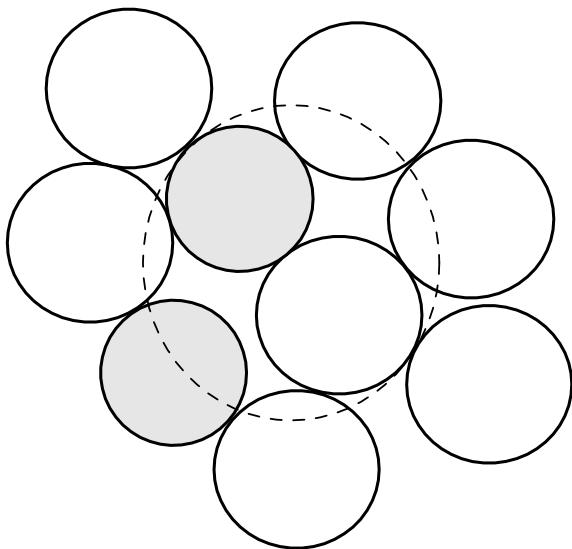


Рис. 1. Упаковка бидисперсной смеси сфер, меньшие сферы затенены. Доля объёма, занимаемая сферами, — коэффициент упаковки, доля пространства между ними — пористость, исключённый объём одной пары сфер обведён штриховой линией.

частиц (рис. 1) определяется выражениями [1]

$$V_{e, \text{spc}} = \frac{4\pi d^3}{3} + 2\pi d^2 l + \frac{\pi d l^2}{2}, \quad (3)$$

$$V_{e, \text{cyl}} = \frac{\pi^2 d^3}{8} + \frac{\pi(\pi+3)d^2 l}{4} + \frac{\pi d l^2}{2} \quad (4)$$

для сфероцилиндров и цилиндров соответственно. Последний член в уравнениях (3) и (4) преобладает, когда  $l/d$  велико, и одинаков для сфероцилиндров и цилиндров. Как уже отмечалось, оба выражения следуют из усреднения по относительным ориентациям [1]. Рисунок 1 графически поясняет понятие упаковки частиц и исключённого объёма на примере бинарных сфер. Коэффициент упаковки — это отношение объёма самих частиц к общему объёму, который они занимают.

Онзагер вычислил исключённый объём для оценки фазовых переходов, связанных с концентрацией в жидких кристаллах. Следуя подходу Онзагера [1], коэффициент упаковки (сферо)цилиндров определяется объёмом частицы и исключённым объёмом:

$$f_{\text{spc}} = \frac{2V_{\text{spc}}}{V_{e, \text{spc}}}, \quad f_{\text{cyl}} = \frac{2V_{\text{cyl}}}{V_{e, \text{cyl}}}. \quad (5)$$

Выражение для исключённого объёма справедливо для пары частиц (см. рис. 1), поэтому в формуле (5) для оценки коэффициента упаковки необходимо взять объём двух частиц. Подстановка выражений (1) и (3) в формулу (5) даёт для сфероцилиндров:

$$f_{\text{spc}} = \alpha \left( \frac{1 + 2\alpha/3}{1 + 4\alpha + 8\alpha^2/3} \right) = \frac{\alpha^{-1} + 2/3}{\alpha^{-2} + 4\alpha^{-1} + 8/3}. \quad (6)$$

Подстановка выражений (2) и (4) в (5) даёт

$$f_{\text{cyl}} = \alpha \left( 1 + \frac{(\pi+3)\alpha}{2} + \frac{\pi\alpha^2}{4} \right)^{-1} = \alpha^{-1} \left( \alpha^{-2} + \frac{\pi+3}{2\alpha} + \frac{\pi}{4} \right)^{-1} \quad (7)$$

для цилиндров, где введено обозначение аспектного отношения

$$\alpha = \frac{d}{l}. \quad (8)$$

В приложении А выражения (6) и (7) для упаковки (сферо)цилиндров, полученные с использованием формул Онзагера для исключённого объёма, сравниваются с экспериментальными и численными данными для широкого диапазона значений  $\alpha$ , как для RCP-, так и для RLP-конфигураций. Видно, что оба выражения достаточно хорошо характеризуют наблюдаемые тенденции относительно  $\alpha$  и находятся в качественном согласии с литературными данными для монодисперсных частиц. С небольшой модификацией они хорошо согласуются во всём диапазоне значений аспектного отношения ( $0 \leq \alpha \leq \infty$ ). Ниже даётся количественная оценка влияния бидисперсности на коэффициент упаковки с использованием той же теории исключённого объёма Онзагера.

## 2.2. Объём частиц бинарных ансамблей

Рассмотрим упаковку бинарной смеси подобных цилиндров и сфероцилиндров (с двумя дискретно различающимися размерами) с нормированным распределением

$$P(d) = X_1 \delta(d - d_1) + X_2 \delta(d - d_2), \quad (9)$$

где  $\delta$  — дельта-функция Дирака,  $X_1$  и  $X_2$  — числовые доли двух компонентов, для которых выполняются соотношения

$$X_1 + X_2 = 1, \quad X_1^2 = X_1 - X_1 X_2, \quad X_2^2 = X_2 - X_1 X_2, \quad (10)$$

а  $d$  — диаметр частицы. Поскольку мы изучаем совокупность частиц одинаковой формы, но двух разных размеров, отношение  $u$  одинаково для любой пары разных частиц, поэтому

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{l_1}{l_2} = u, \quad \frac{V_{1, \text{spc}}}{V_{2, \text{spc}}} = \frac{V_{1, \text{cyl}}}{V_{2, \text{cyl}}} = u^3. \quad (11)$$

В рассматриваемом случае мелкие и крупные частицы имеют одинаковые аспектные отношения. В результате сложения выпуклых тел (1) для объёма двух сфероцилиндров находим

$$\begin{aligned} 2V_{\text{spc}} &= 2V_{1, \text{spc}} X_1 + 2V_{2, \text{spc}} X_2 = \\ &= \left( \frac{\pi d_1^3}{3} + \frac{\pi d_1^2 l_1}{2} \right) X_1 + \left( \frac{\pi d_2^3}{3} + \frac{\pi d_2^2 l_2}{2} \right) X_2 = \\ &= 2V_{2, \text{spc}} (u^3 X_1 + X_2) = 2V_{2, \text{spc}} (1 + (u^3 - 1)X_1), \quad (12) \end{aligned}$$

а для двух цилиндров, как показывает (2), сложение выпуклых тел даёт объём

$$\begin{aligned} 2V_{\text{cyl}} &= 2V_{1, \text{cyl}} X_1 + 2V_{2, \text{cyl}} X_2 = \frac{\pi d_1^2 l_1}{2} X_1 + \frac{\pi d_2^2 l_2}{2} X_2 = \\ &= 2V_{2, \text{cyl}} (u^3 X_1 + X_2) = 2V_{2, \text{cyl}} (1 + (u^3 - 1)X_1), \quad (13) \end{aligned}$$

где использованы формулы (10) и (11).

### 2.3. Исключённый объём бинарных (сферо)цилиндров

Помимо известного выражения для исключённого объёма моноразмерных (сферо)цилиндров, Онзагер также предложил выражения для усреднённого по ориентациям исключённого объёма ансамбля двух сортов (сферо)цилиндров неравной длины и диаметра.

Для сфероцилиндров это выражение (см. формулы (A15), (A16) из работы [1]) имеет следующий вид:

$$V_{e, \text{spc}}^{1,2} = \frac{\pi(d_1+d_2)^3}{6} + \frac{\pi(d_1+d_2)^2(l_1+l_2)}{4} + \frac{\pi(d_1+d_2)l_1l_2}{4} = (u+1)^3 \frac{\pi d_2^3}{6} + (u+1)^3 \frac{\pi d_2^2 l_2}{4} + u(u+1) \frac{\pi d_2 l_2^2}{4}, \quad (14)$$

см. (11). В качестве примера на рис. 1 показан исключённый объём бинарной пары сфер.

Для  $d_1 = d_2$  и  $l_1 = l_2$  и, следовательно,  $u = 1$  и  $V_{e, \text{spc}}^{1,1} = V_{e, \text{spc}}^{2,2}$  выражение (14) можно свести к виду (3) для двух сфероцилиндров одного размера. Средний исключённый объём ансамбля при случайном смешивании частиц двух размеров следует из статистически вероятных комбинаций мелких и крупных (сферо)цилиндров следующим образом:

$$V_e = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 X_i X_j V_e^{i,j} = X_1 V_e^{1,1} + X_2 V_e^{2,2} - X_1 X_2 (V_e^{1,1} + V_e^{2,2} - V_e^{1,2} - V_e^{2,1}), \quad (15)$$

при этом использовалось выражение (10). С учётом формул (10) и (11), а также, поскольку

$$V_e^{1,1} = u^3 V_e^{2,2}, \quad V_e^{2,1} = V_e^{1,2}, \quad (16)$$

выражение (15) принимает вид

$$V_e = (1 + (u^3 - 1)X_1) V_e^{2,2} - X_1(1 - X_1)((u^3 + 1)V_e^{2,2} - 2V_e^{1,2}). \quad (17)$$

Кроме того, для сфероцилиндров справедливо соотношение

$$(u^3 + 1)V_{e, \text{spc}}^{2,2} - 2V_{e, \text{spc}}^{1,2} = \left( \pi d_2^3 + \frac{3\pi d_2^2 l_2}{2} + \frac{\pi d_2 l_2^2}{2} \right) \times (u+1)(u-1)^2 = (V_{e, \text{spc}}^{2,2} - 2V_{2, \text{spc}})(u+1)(u-1)^2, \quad (18)$$

см. формулы (12) и (14).

Для исключённого объёма двух цилиндров с разными значениями  $d$  и  $l$  было получено следующее выражение (формула (A14) из работы [1]):

$$V_{e, \text{cyl}}^{1,2} = \frac{\pi^2 d_1 d_2 (d_1 + d_2)}{16} + \frac{\pi(d_1^2 l_1 + d_2^2 l_2)}{4} + \frac{\pi(d_2^2 l_1 + d_1^2 l_2)}{8} + \frac{\pi^2 d_1 d_2 (l_1 + l_2)}{8} + \frac{\pi(d_1 + d_2)l_1 l_2}{4} = u(u+1) \frac{\pi^2 d_2^3}{16} + [2(u^3 + 1) + u(u+1)(\pi + 1)] \frac{\pi d_2^2 l_2}{8} + u(u+1) \frac{\pi d_2 l_2^2}{4}, \quad (19)$$

см. выражение (11). Легко заметить, что формулу (19) можно преобразовать к виду (4) для  $u = 1$ , т.е., когда

$d_1 = d_2$  и  $l_1 = l_2$ . Объединение формул (13) и (19) даёт

$$(u^3 + 1)V_{e, \text{cyl}}^{2,2} - 2V_{e, \text{cyl}}^{1,2} = \left( \frac{\pi^2 d_2^3}{8} + \frac{\pi(\pi + 1) d_2^2 l_2}{4} + \frac{\pi d_2 l_2^2}{2} \right) \times (u+1)(u-1)^2 = (V_{e, \text{cyl}}^{2,2} - 2V_{2, \text{cyl}})(u+1)(u-1)^2. \quad (20)$$

Заметим, что анализ системы бидисперсных сфероцилиндров и цилиндров приводит к выражениям (18) и (20) соответственно, которые очень похожи.

### 2.4. Коэффициент упаковки бинарной смеси (сферо)цилиндров

Для удобства определения в дальнейшем отнесём  $X_L$  к числовой доле более крупной фракции  $X_L$  и, следовательно,  $u \geq 1$  (см. (11)). Коэффициент упаковки бинарной смеси  $\eta$  получается из формул (5), (12), (17) и (18) для сфероцилиндров и (5), (13), (17) и (20) для цилиндров, где числитель и знаменатель нужно разделить на  $V_e^{2,2}$ , что даёт следующее выражение для коэффициента упаковки бинарной смеси, зависящего от состава, отношения размеров и коэффициента упаковки монодисперсной системы:

$$\eta(u, X_L) = \frac{f[1 + X_L(u^3 - 1)]}{1 + X_L(u^3 - 1) - (1 - f)X_L(1 - X_L)v(u)}, \quad (21)$$

с функцией уплотнения

$$v(u) = (u+1)(u-1)^2. \quad (22)$$

Функция  $v(u) > 0$  определяет уменьшение знаменателя, отражающее сокращение объёма упаковки. При  $v(u) = 0$  коэффициент упаковки бинарной смеси будет принимать значение  $f$ , соответствующее моноразмерной системе (см. формулу (21)), а при  $v(u) > 0$  коэффициент упаковки  $\eta(u, X_L)$  бидисперсной смеси превышает это значение (т.е. бидисперсность подразумевает, что  $u > 1$ ,  $X_L \neq 0$  и  $X_L \neq 1$ ).

Выразим (21) через объёмную долю крупных частиц  $c_L$ , т.е. через объём крупных частиц, разделённый на объём крупных и мелких частиц (так что  $c_L + c_S = 1$ ):

$$\eta(u, c_L) = \frac{f[c_L(1 - u^3) + u^3]}{c_L(1 - u^3) + u^3 - (1 - f)c_L(1 - c_L)v(u)}, \quad (23)$$

поскольку числовая доля  $X_L$  связана с этой объёмной долей  $c_L$  соотношением

$$X_L = \frac{c_L}{(1 - c_L)u^3 + c_L}. \quad (24)$$

На основе формул исключённого объёма Онзагера для пар сфероцилиндров и цилиндров с учётом их статистической встречаемости в двухкомпонентной смеси получено единое аналитическое выражение для коэффициента упаковки бинарных смесей частиц той и другой формы. Независимо от аспектного отношения  $\alpha(d/l)$  указанное выражение имеет одинаковый вид для сфероцилиндров и цилиндров, а именно (21) или (23), где  $\eta$  уже не нуждается в индексе "spc" или "cyl". Оно также показывает, что отклонение от коэффициента упаковки мо-

норазмерных частиц имеет порядок  $(u - 1)^2$ . При изучении фазовых переходов (I – N) в полидисперсных взвесьях стержней со слегка различающейся длиной Чен [45] также обнаружил зависимость второго порядка от нормированной ширины распределения.

Хотя аспектное отношение (форма) и тип частиц (цилиндр или сфероцилиндр) косвенно влияют на коэффициент упаковки моноразмерных частиц  $f$ , они не являются независимыми факторами в выражении для коэффициента упаковки бинарной смеси (21). Из (21) и (23) также следует, что объёмное сжатие зависит от произведения крупной и мелкой фракций  $c_L(1 - c_L)$  или  $X_L(1 - X_L)$ . В работе [38] показано, что коэффициент упаковки бидисперсной смеси частиц с небольшой разницей в размерах можно описать с помощью той же модели, что и для кристаллически упорядоченных структур [36, 37], что также приводит к уравнениям (21) и (23). Вывод основан на подсчёте числа контактов неодинаковых (крупных или мелких) частиц в этих упаковках, в результате которых получается одно и то же произведение крупной и мелкой фракций. Примечательно, что комбинация выражений Онзагера для исключённого объёма двух частиц со статистической встречаемостью пар одинаковых и разных частиц (уравнение (15)) приводит к одинаковым выражениям для функции уплотнения  $v(u)$  для сфероцилиндров и цилиндров, независимо от их аспектного отношения  $l/d$  (или  $\alpha$ ).

### 3. Сравнение с полуэмпирической моделью случайной плотной упаковки сфер

В разделе 2 было получено аналитическое выражение для коэффициента упаковки бинарной смеси частиц, разность размеров которых невелика (отношение размеров близко к единице). Для этого была использована теория исключённого объёма Онзагера и получены идентичные выражения для бинарных ансамблей цилиндров и сфероцилиндров.

В настоящем разделе это основное выражение (21) сравнивается с выражением для коэффициента упаковки бидисперсной смеси, которое получается, если снова обратиться к работе [2], где предложено полуэмпирическое выражение на основе случайной плотной упаковки шаров. Шары (или сферы) представляют собой сфероцилиндры, для которых  $l/d = 0$  (или  $\alpha^{-1} = 0$ ) (см. (8)).

#### 3.1. Полуэмпирическая модель RCP сфер

В экспериментах по упаковке бинарной смеси шаров [2] крупные шары ( $V_{1, \text{spe}} = 0,408 \text{ см}^3$ ) комбинировали с шарами трёх меньших размеров ( $V_{2, \text{spe}} = 0,260, 0,1705$  или  $0,1032 \text{ см}^3$ ). Соответствующие объёмные отношения  $u^3$  составляли 1,57, 2,39 и 3,95, что означает отношение размеров  $u = 1,16, 1,34$  и  $1,58$ . Объём, занимаемый шарами, делили на их общее количество и сравнивали с объёмом, приходящимся на один шар в моноразмерном случае. В монодисперсных упаковках шаров с теми же собственными объёмами 0,408, 0,260, 0,1705 и 0,1032  $\text{см}^3$  объём пространства, приходящийся на один шар, составлял 0,642  $\text{см}^3$  ( $V_1$ ), 0,406, 0,266 и 0,160  $\text{см}^3$  ( $V_2$ ) соответственно. Поскольку  $f$  соответствует отношению  $V_{1, \text{spe}}$  к  $V_1$  и  $V_{2, \text{spe}}$  к  $V_2$ , их коэффициент моноразмерной упаковки  $f \approx 0,64$ , что подразумевает соблюдение условий RCP. Примечательно, что авторы [2] опубликовали это значение в сентябре 1960 г., т.е. позднее, чем была опубликована работа [7] от мая 1960 г., но раньше, чем работа [13] от декабря 1960 г.

Для составленных бинарных смесей также измерялся общий объём упаковки и сравнивался с объёмом, которого можно было бы ожидать исходя из значений для упаковки моноразмерных частиц. Было рассчитано среднее уменьшение объёма на один шар  $V^{XS}$ , для которого было предложено следующее полуэмпирическое выражение:

$$V^{XS} = 4C \frac{(V_{1, \text{spe}} - V_{2, \text{spe}})^2}{1/2 f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} (V_{1, \text{spe}} + V_{2, \text{spe}})} X_1 X_2, \quad (25)$$

с  $C = 0,0195$  в качестве подгоночного параметра. Здесь введён коэффициент  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$ , который представляет собой отношение  $V_{1, \text{spe}}$  к  $V_1$  и  $V_{2, \text{spe}}$  к  $V_2$ , поскольку  $V_1$  и  $V_2$  использованы в формуле для  $V^{XS}$  из работы [2]. Функция сжатия в (25) показывает, что для случайных бинарных смесей объём упаковки сокращается и, следовательно, коэффициент упаковки выше, чем для моноразмерных частиц. Следуя интерпретации эксперимента из [2], коэффициент упаковки бинарной смеси можно математически выразить как

$$\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}} = \frac{N_1 V_{1, \text{spe}} + N_2 V_{2, \text{spe}}}{(N_1 V_{1, \text{spe}} + N_2 V_{2, \text{spe}}) / f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} - (N_1 + N_2) V^{XS}}, \quad (26)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — число крупных и мелких шаров в упаковке соответственно,  $V^{XS}$  — уменьшение объёма, приходящегося на один шар, а последний член знаменателя — общее сокращение объёма. Числовая доля следует из того, что

$$X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad (27)$$

когда  $N_1 + N_2 \rightarrow \infty$  (предел бесконечного объёма). Отношение объёмов

$$\frac{V_{1, \text{spe}}}{V_{2, \text{spe}}} = u^3. \quad (28)$$

С учётом (27) и (28) выражение (26) можно переписать как

$$\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}(u, X_L) = \frac{f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} [1 + X_L(u^3 - 1)]}{1 + X_L(u^3 - 1) - 4C X_L(1 - X_L) [(u^3 - 1)^2 / (1/2)(u^3 + 1)]}. \quad (29)$$

Таким образом, оказывается, что эмпирический подход [2] приводит к выражению того же типа, что и теоретически выведенное здесь (формула (21)), а также ранее в [38]. Заметим, однако, что выражение (29) применимо к большим величинам отношения размеров, т.е.  $u = 1,6$ , а не только для  $u - 1 \approx 0$ .

Одностраничная статья Мангельсдорфа и Вашингтона [2] весьма кратка и не конкретизирует экспериментальные условия, лежащие в основе выражения (25), а соотношение, связывающее его с коэффициентом бинарной упаковки (формула (26)), не приведено вообще. Такая краткость может быть причиной того, что эта оригинальная статья оказалась почти забытой [2].

**3.2. Сравнение моделей**

Формулы (21) и (22), основанные на применении модели исключённого объёма Онзагера к подобным (сферо)цилиндрам, и формула (29) для РСП сфер, выведенная из [2], очень похожи; они отличаются только сокращением объёма, которое описывается последним членом знаменателя, в частности, функцией сжатия  $v(u)$ . Примечательно также, что в [38] была найдена функция того же типа, с функцией сжатия, линейной по  $(u^3 - 1)$ . Чтобы сравнить выражения (21), (22) и (29) в окрестности  $u = 1$ , их асимптотически аппроксимируют трёхчленным разложением Тейлора по переменной  $u$ :

$$\eta(u, X_L) = \eta(1, X_L) + \eta_u(u, X_L)(u - 1) + \frac{1}{2} \eta_{uu}(u, X_L)(u - 1)^2 + O((u - 1)^3), \quad (30)$$

что даёт

$$\eta(u, X_L) = f + 2f(1 - f)X_L(1 - X_L)(u - 1)^2 + O((u - 1)^3), \quad (31)$$

и

$$\eta_{spe}^{rcp}(u, X_L) = f_{spe}^{rcp} + 36C f_{spe}^{rcp} X_L(1 - X_L)(u - 1)^2 + O((u - 1)^3), \quad (32)$$

соответственно. Отсюда следует, что оба выражения очень похожи и дают квадратичное по  $(u - 1)$  отклонение коэффициента моноразмерной упаковки. Когда (31) применяется к РСП сфер, оба выражения находятся в количественном согласии, если

$$18C = 1 - f_{spe}^{rcp}. \quad (33)$$

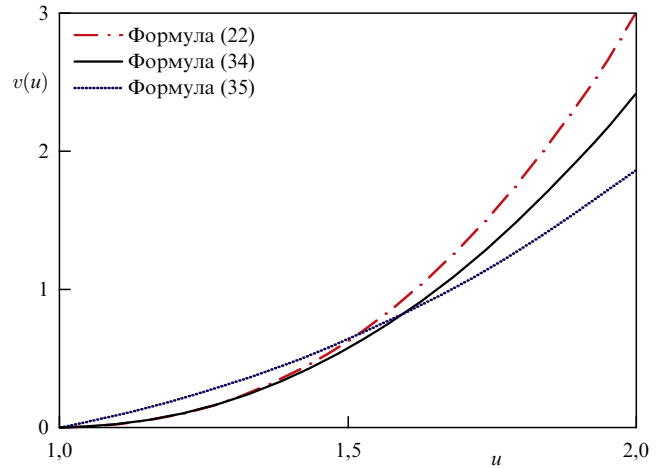
Выполнение этого равенства можно проверить, вычислив  $18C (\approx 0,35)$  и  $1 - f_{spe}^{rcp} (\approx 0,36)$ , которые очень близки и находятся в пределах экспериментальной точности. Из этого следует, что для бидисперсных смесей с небольшими различиями в размерах частиц полуэмпирическая подгонка [2], основанная на модели случайной плотной упаковки бидисперсной смеси сфер, стремится к выражению, теоретически полученному из модели Онзагера для бидисперсной смеси (сферо)цилиндров, когда  $u \downarrow 1$ . Интересно, что (33) подразумевает наличие математической связи подгоночного параметр  $C$  из работы [2] с величиной  $(1 - f_{spe}^{rcp})$ . Кроме того, из сказанного также следует, что выражение (29), которое первоначально было получено только для РСП сфер, может быть обобщено до выражения (21), но с функцией сжатия:

$$v(u) = \frac{4(u^3 - 1)^2}{9(u^3 + 1)}. \quad (34)$$

Это означает, что в уравнении (29)  $C$  заменяется на  $(1 - f_{spe}^{rcp})/18$ , как показано в (33). С учётом (33) формулы (21) и (34) преобразуются в (29), когда  $f = f_{spe}^{rcp} \approx 0,64$ , т.е. в исходное уравнение, предложенное в [2] и выведенное для РСП сфер. Однако комбинация выражений (21) и (34) позволяет применять формулу (29) к упаковкам, отличающимся от РСП шаров, например, к смесям (сферо)цилиндров и к более рыхлым упаковкам, что будет детально проверено в следующих разделах.

В работе [38] для функции сжатия  $v(u)$  было предложено выражение

$$v(u) = 4\beta \frac{(u^3 - 1)}{3} = 4\beta \frac{(u^2 + u + 1)(u - 1)}{3}, \quad (35)$$



**Рис. 2.** Функции сжатия  $v(u)$  в зависимости от отношения размеров  $u$  в диапазоне от единицы до двух, рассчитанные по формулам (22), (34) и (35), в последнем случае используется  $\beta = 0,20$  [38].

где  $\beta \approx 0,20$  для РСП сфер [39]. В пределе  $u \rightarrow 1$  формулы (21), (30) и (35) дают

$$\eta(u, X_L) = f + 4\beta f(1 - f)X_L(1 - X_L)(u - 1) + O((u - 1)^2). \quad (36)$$

Модели, выведенные из моделей Онзагера, Мангельсдорфа и Вашингтона, дают члены второго порядка по  $(u - 1)$  (см. (31) и (32)); выражение, предложенное в [38], даёт для увеличения коэффициента упаковки аппроксимацию, линейную по  $(u - 1)$  при  $u \downarrow 1$ . Такое линейное соотношение было предложено ещё в работах [54 - 56], где выражение  $(u^2 + u + 1)/3$  заменялось на единицу при  $u \downarrow 1$ . В работах [54 - 56] в формуле (36) вместо  $X_L(1 - X_L)$  использовалось произведение  $c_L(1 - c_L)$ , однако при  $u \downarrow 1$   $X_L \rightarrow c_L$  (см. выражение (24)).

Для иллюстрации различия в использовании функций  $v(u)$ , заданных формулами (22), (34) и (35),  $v(u)$  показана на рис. 2. Различие функций  $v(u)$ , предсказанных моделями Онзагера и Мангельсдорфа - Вашингтона для данного  $u$ , очень мало при малом  $(u - 1)$ , что неудивительно, поскольку оба выражения, и (22), и (34), стремятся к  $2(u - 1)^2$  при  $u \rightarrow 1$ . Однако при большем  $u$  разница становится более заметной и при  $u = 2$  она составляет примерно 25 %.

Рисунок 2 также показывает, что функция сжатия, линейная по  $(u^3 - 1)$  в (35), близка к моделям второго порядка, основанным на модели Онзагера и экспериментах Мангельсдорфа - Вашингтона, но менее точна во всём диапазоне  $1 \leq u \leq 2$ . При малых  $(u - 1)$ , из-за своей линейной зависимости от  $(u - 1)$ , она переоценивает сжатие (и коэффициент упаковки), тогда как при  $u \rightarrow 2$  и больше она недооценивает сокращение объёма.

Из сказанного следует, что модель, выведенная из теории Онзагера, с одной стороны, и модель, основанная на эмпирических данных Мангельсдорфа и Вашингтона, с другой стороны, приводят к аналогичным выражениям. В первом случае учёт соотношения (33) приводит к появлению в (29) члена  $(1 - f)$ .

Чтобы оценить обе модели, имеющие разные функции сжатия  $v(u)$  (22) и (34), в следующем разделе 4 они сравниваются с обширным объёмом современных данных численного моделирования РСП сфероцилиндров и RLP сфер.

### 4. Численное моделирование коэффициента упаковки случайной бидисперсной смеси сфероцилиндров

В данном разделе модели Онзагера и Мангельсдорфа – Вашингтона сравниваются с результатами компьютерной симуляции случайных упаковок бидисперсных смесей: плотной упаковки (RCP) сфер,  $f_{spe}^{rcp} \approx 0,64$ , плотной упаковки сфероцилиндров ( $l/d > 0$ ) с разными аспектными отношениями, а также случайной рыхлой упаковки (RLP) сфер,  $f_{spe}^{rlp} \approx 0,54$ . Заметим, что упаковка сфер представляет собой упаковку сфероцилиндров в частном случае, когда  $l/d = 0$ . Используются результаты четырёх различных вычислительных протоколов.

#### 4.1. Генерация RCP сфер на компьютере

В работе [38] было проведено тщательное сравнение линейного по  $(u^3 - 1)$  выражения (35) для коэффициента упаковки бинарной смеси с обширным набором расчётных и экспериментальных данных по упаковке, доступных только при  $u = 2$ . Значения коэффициента упаковки соответствовали друг другу, но для надёжной проверки необходимы также точные значения коэффициента упаковки при  $u < 2$ . Для этого в табл. 1 включены данные компьютерной симуляции [57–59] RCP бидисперсной смеси сфер при  $u = 1,3, 1,5, 1,7$  и  $2$  в зависимости от объёмной доли крупных сфер  $c_L$ . Отметим, что для этих более высоких значений  $u$  слагаемое  $O(u - 1) \approx 1$  и, следовательно, уже не близко к нулю. Данные работы [57] генерировались с использованием той же модели, что и в [20], данные [58] — с использованием модели [22, 24], а [59] — модели, описанной в [23]. Три упомянутых источника сообщают о несколько разных значениях коэффициента RCP моноразмерных частиц ( $f_{spe}^{rcp}$ ), а именно 0,644 [57], 0,643 [58] и 0,634 [59], которые следуют из  $\eta_{spe}^{rcp}(u, c_L = 0)$  или  $\eta_{spe}^{rcp}(u, c_L = 1)$  (см. табл. 1). Поэтому все значения коэффициента упаковки бинарной смеси,  $\eta_{spe}^{rcp}$ , делятся (нормируются) на соответствующие значения коэффициента упаковки моноразмерных частиц  $f_{spe}^{rcp}$ , показанные на рис. 3. Заметим сразу, что все имитационные модели дают нормированные значения коэффициента упаковки бинарной смеси, очень близкие друг к другу.

Рисунок 3 представляет выражение (23) в зависимости от  $c_L$  при  $u = 1,3, 1,5, 1,7$  и  $2$  с использованием как (22), так и (34), т.е. величины сокращения объёма, выведенной из модели Онзагера и полученной методом эмпирической подгонки Мангельсдорфа и Вашингтона. Для наименьшего  $u = 1,3$  обе модели, как и ожидалось, очень близки ввиду их идентичного асимптотического поведения при  $u \downarrow 1$ . С ростом  $u$  можно видеть, что функция сжатия Онзагера приводит к гораздо большему коэффициенту упаковки бинарной смеси, чем ожидается по данным натурального и численного эксперимента.

Рисунок 3 также подтверждает, что формулы (23) и (34) способны адекватно предсказать нормированный коэффициент RCP во всём диапазоне составов  $0 \leq c_L \leq 1$  и в диапазоне отношений размеров  $1 \leq u \leq 2$ . Это выражение, представляющее собой комбинацию выражений, основанных на моделях Онзагера и Мангельсдорфа – Вашингтона, обладает высокой точностью и полезно для предсказания коэффициента упаковки при росте  $u$  по крайней мере до 2. Рисунок подтверждает, что использование формулы (34) в выражении (23) обеспечивает

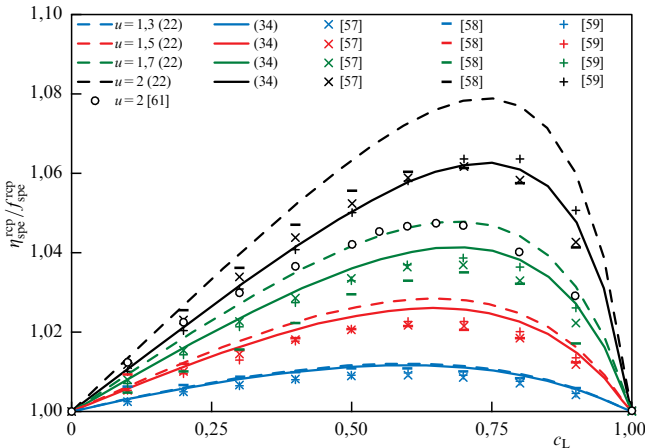
**Таблица 1.** Коэффициент упаковки бинарной смеси  $\eta_{spe}^{rcp}(u, c_L)$ , полученный из компьютерного моделирования RCP бинарной смеси сфер с четырьмя различными отношениями размеров  $u$  по данным работ [57] (а), [58] (б) и [59] (в). Таблица показывает, что указанные источники приводят различные значения коэффициента упаковки моноразмерных частиц  $f_{spe}^{rcp}$ , а именно: 0,644 [57], 0,643 [58] и 0,634 [59]. Максимальные значения  $\eta_{spe}^{rcp, max}$  выделены жирным шрифтом

Из работы [57] (а)				
$c_L$	$u = 1,3$	$u = 1,5$	$u = 1,7$	$u = 2$
0,0	0,6444	0,6444	0,6444	0,6444
0,1	0,6461	0,6478	0,6496	0,6519
0,2	0,6475	0,6510	0,6545	0,6593
0,3	0,6488	0,6538	0,6590	0,6662
0,4	0,6497	0,6561	0,6629	0,6726
0,5	0,6503	0,6578	0,6660	0,6782
0,6	<b>0,6504</b>	<b>0,6586</b>	0,6680	0,6823
0,7	0,6500	0,6582	<b>0,6682</b>	<b>0,6841</b>
0,8	0,6490	0,6563	0,6657	0,6819
0,9	0,6472	0,6520	0,6588	0,6718
1,0	0,6444	0,6444	0,6444	0,6444
Из работы [58] (б)				
$c_L$	$u = 1,3$	$u = 1,5$	$u = 1,7$	$u = 2$
0,0	0,6434	0,6434	0,6444	0,6444
0,1	0,6476	0,6496	0,6475	0,6523
0,2	0,6479	0,6512	0,6510	0,6608
0,3	0,6492	0,6536	0,6546	0,6678
0,4	0,6500	0,6555	0,6588	0,6748
0,5	<b>0,6507</b>	0,6569	0,6634	0,6803
0,6	0,6505	<b>0,6575</b>	0,6656	0,6834
0,7	0,6502	0,6568	<b>0,6671</b>	<b>0,6839</b>
0,8	0,6491	0,6555	0,6652	0,6814
0,9	0,6474	0,6516	0,6556	0,6711
1,0	0,6437	0,6436	0,6443	0,6445
Из работы [59] (в)				
$c_L$	$u = 1,3$	$u = 1,5$	$u = 1,7$	$u = 2$
0,0	0,6340	0,6340	0,6340	0,6340
0,1	0,6356	0,6372	0,6386	0,6404
0,2	0,6370	0,6401	0,6431	0,6469
0,3	0,6382	0,6423	0,6475	0,6534
0,4	0,6392	0,6453	0,6515	0,6597
0,5	0,6399	0,6472	0,6549	0,6657
0,6	<b>0,6402</b>	<b>0,6484</b>	0,6575	0,6708
0,7	0,6399	<b>0,6484</b>	<b>0,6586</b>	<b>0,6743</b>
0,8	0,6389	0,6468	0,6571	<b>0,6743</b>
0,9	0,6370	0,6426	0,6506	0,6661
1,0	0,6340	0,6340	0,6340	0,6340



**Таблица 2.** Результаты компьютерного моделирования коэффициента RCP бинарной смеси сфер [25, 60] и коэффициент упаковки бинарной смеси, рассчитанный по формулам (21) и (34) с  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} = 0,634$

$\delta$ [25]	$S$ [25]	$u$ [60]	$X_L$ [60]	$\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$ [60]	$\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$ (Ф-ла (34))
0,4	1,5	2,27	0,20	0,683	0,685
0,4	3,0	2,63	0,08	0,697	0,687
0,4	-0,5	2,70	0,62	0,653	0,668



**Рис. 3.** Нормированный коэффициент случайной плотной упаковки  $\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}(u, c_L) / f_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$  бинарной смеси сфер (отношение размеров  $u = 1,2, 1,5, 1,7, 2$ ) в зависимости от объёмной доли крупных сфер. Графики включают результаты расчёта по формуле (23) с подстановкой либо (22), либо (34) и данные компьютерного моделирования (перечисленные в табл. 1 и 3) ( $l/d = 0$ ).

лучшее согласие, чем (22), причём такое поведение становится более заметным при увеличении  $u$ .

Сравнение с RCP бинарной смеси сфер для больших  $u$  предложено Десмондом и Уиксом [25]. Они численно моделировали упаковки полидисперсных смесей сфер с различными распределениями по размерам: бинарным, линейным, гауссовым и логнормальным. Коэффициенты упаковки различных полидисперсных смесей были определены с использованием одного выражения, содержащего полидисперсность  $\delta$  и асимметрию распределения  $S$ . Для бинарного распределения полидисперсность и асимметрия являются функциями отношения размеров частиц  $\eta$  и состава  $\rho$  (см. табл. 1 из работы [25]). В таблице 2 дана сводка результатов для трёх смоделированных на компьютере бинарных упаковок [60].

Таблица 2 включает коэффициенты упаковки бинарной смеси, рассчитанные по формулам (21) и (34), основанным на числовой доле  $X_L$ , с использованием  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} = 0,634$  [25]. При  $u = 2,27$  согласие всё ещё очень хорошее, однако при более высоких значениях  $u$  (2,63 и 2,70) ограниченная применимость этих уравнений становится очевидной.

#### 4.2. Упаковки сфероцилиндров

В этом разделе формула (23) применяется к упаковке бинарной смеси сфероцилиндров с различными аспектными отношениями  $l/d$ . В предыдущем разделе 4.1 было показано, что выражение (34) обеспечивает наилучшее согласие, а выражение (22), как оказалось, переоценивает коэффициент упаковки бидисперсной смеси при  $u = 2$ . Это не удивительно: на рис. 2 тоже видно, что обе функ-

**Таблица 3.** Коэффициент упаковки бинарной смеси  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}}(u, c_L)$ , вытекающий из результатов компьютерного моделирования RCP сфероцилиндров с шестью разными аспектными отношениями  $l/d$  и отношением размеров  $u = 2$ , извлечённые из рис. 10а работы [61]

$c_L$	$l/d = 0$	$l/d = 0,1$	$l/d = 0,35$	$l/d = 1$	$l/d = 1,5$	$l/d = 2$
0,0	0,645	0,672	0,686	0,659	0,643	0,629
0,1	0,653	0,678	0,691	0,667	0,651	0,638
0,2	0,660	0,683	0,696	0,673	0,658	0,644
0,3	0,644	0,686	0,700	0,680	0,664	0,652
0,4	0,669	0,690	0,702	0,684	0,668	0,656
0,5	0,672	0,693	0,705	0,687	0,671	0,659
0,55	0,674	0,694	0,706	0,689	0,673	0,659
0,6	0,675	0,695	0,706	0,689	0,673	0,658
0,65	0,676	0,693	0,704	0,688	0,673	0,658
0,7	0,675	0,692	0,704	0,687	0,672	0,657
0,8	0,671	0,687	0,700	0,681	0,665	0,649
0,9	0,664	0,680	0,694	0,672	0,657	0,635
1,0	0,645	0,672	0,686	0,659	0,643	0,629

ции сжатия  $v(u)$  расходятся по мере приближения к  $u = 2$ . Поэтому только выражение (34) используется для функции сжатия в формуле (23).

В работе [61] проводилось численное моделирование плотных упаковок бинарных смесей сфероцилиндров при отношении размеров  $u = 2$  для аспектных отношений (обозначенных как  $w$ )  $l/d = 0$  (сферы), 0,1, 0,35, 1, 1,5 и 2. В таблице 3 приведены коэффициенты упаковки, считанные с рис. 10а работы [61], в зависимости от объёмной доли крупных частиц  $c_L$ .

Полученное в [61] значение  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$  для RCP монодисперсной смеси сфер, равное 0,645 (см. табл. 3,  $l/d = 0$ ,  $c_L = 0$  или  $c_L = 1$ ), является самым большим среди всех, рассчитанных при компьютерном моделировании данного ансамбля (см. табл. 1 и 2). На рисунке 3 показаны значения  $\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}(u, c_L)$  из табл. 3, относящиеся к  $l/d = 0$  (сферы), делённые на  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$ . Также видно, что в диапазоне от  $c_L = 0$  до  $c_L = 0,4$  полученные при компьютерном моделировании значения коэффициента упаковки соответствуют всем остальным: результатам компьютерного моделирования [57–59] и расчёта по формулам (23) и (34) соответственно. Выше  $c_L = 0,4$  протокол, используемый в [61], начинает предсказывать заниженные значения коэффициента упаковки бинарной смеси по сравнению со всеми другими, которые согласуются между собой. Для количественной оценки этой аномалии в табл. 4 приведены отношения значений  $\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}(u, c_L = 0)$ , рассчитанных по формулам (23), (34), и  $\eta_{\text{spe}}^{\text{rcp}}(u, c_L = 0)$  из табл. 3 ( $l/d = 0$ ).

Действительно, указанное отношение близко к единице вплоть до  $c_L = 0,4$ , а затем с увеличением  $c_L$  расхождение быстро увеличивается, достигая максимальной относительной разницы, близкой к 2% (1,019), что отражает уменьшение коэффициента упаковки, описанное в [61] и хорошо заметное на рис. 3. По мере приближения к  $c_L = 1$  указанное соотношение снова стремится к единице.

На рисунке 4а для сфероцилиндров с  $l/d = 0,1, 0,35, 1, 1,5$  и 2 (см. табл. 3) показаны коэффициенты упаковки бинарной смеси, найденные в [61], а также рассчитанные по формулам (23) и (34). Как и ожидалось,  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}}$  зависит от

**Таблица 4.** Коэффициент упаковки RCP  $\eta_{\text{спс}}^{\text{rcp}}(u, c_L)$ , вытекающий из формул (23) и (34), делённый на коэффициент упаковки  $\eta_{\text{спс}}^{\text{rcp}}(u, c_L)$  для сфер по результатам моделирования [61], взятый из табл. 3 ( $l/d = 0$ ,  $f_{\text{спс}}^{\text{rcp}} = 0,645$ )

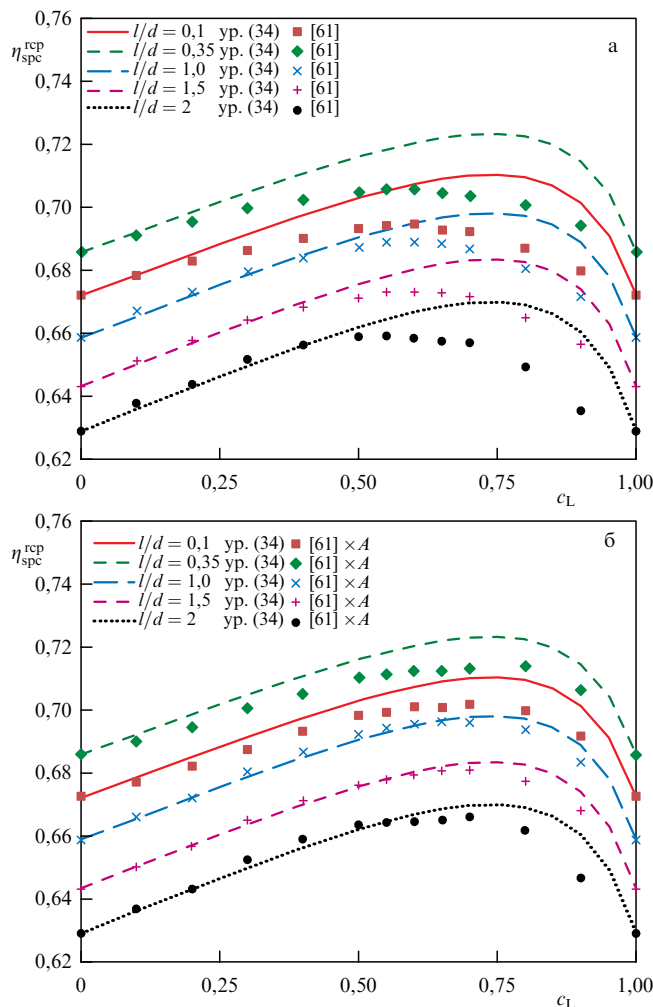
$c_L$	$A$
0,0	1,000
0,1	0,988
0,2	0,988
0,3	1,001
0,4	1,004
0,5	1,007
0,55	1,008
0,6	1,009
0,65	1,011
0,7	1,014
0,8	1,019
0,9	1,018
1,0	1,000

$l/d$ . Кроме того, как и для сфер (см. рис. 3), согласие между результатами моделирования и расчёта по формулам (23) и (34) очень хорошее для  $c_L$  примерно до 0,4. Для большего  $c_L$  мы видим ту же тенденцию, что и для сфер, а именно моделируемые коэффициенты упаковки падают и становятся меньше, чем можно было бы ожидать. Соответственно, чтобы компенсировать эту очевидную аномалию протокола моделирования, на рис. 4б снова приводятся данные из табл. 3, но теперь они умножены (откалиброваны) на отношения из табл. 4, которые основаны на выражениях, имеющих экспериментальную и теоретическую базу (формулы (23) и (34)), и независимо подтвержденных с использованием трёх различных протоколов моделирования (см. рис. 3).

Рисунок 4б показывает, что, когда данные [61] для сфероцилиндров с  $l/d \neq 0$  корректируются фактором, полученным из анализа упаковки сфер ( $l/d = 0$ ), согласие между результатами симуляции и расчётов по модельным формулам улучшается и становится очень хорошим при  $l/d = 1$ . Графически разница между кривой расчёта по модельным формулам и некоторыми точками данных симуляции может показаться большой: она составляет около 1 %.

**4.3. Случайная рыхлая упаковка шаров**

Формулы, основанные на теории Онзагера, показали, что коэффициент подгонки  $C$  по Мангельсдорфу и Вашингтону (см. (29)) включает фактор  $(1 - f_{\text{спс}}^{\text{rcp}})$ . Выражение Мангельсдорфа и Вашингтона оказалось очень точным во всём диапазоне концентраций  $0 \leq c_L \leq 1$  и при отношениях размеров  $u$  приблизительно до 2 для RCP бинарной смеси сфер (см. рис. 3). Поэтому это выражение было обобщено на системы с различными коэффициентами упаковки моноразмерных частиц (формулы (23) и (34)), например сфероцилиндров, и в разделе 4.2 подтверждена его применимость. Хотя согласие было хорошим (см. рис. 4), коэффициенты монодисперсной упаковки  $f_{\text{спс}}^{\text{rcp}}$  всех рассмотренных сфероцилиндров существенно не отличались от таковых для сфер (см. табл. 3).



**Рис. 4.** Коэффициент  $\eta_{\text{спс}}^{\text{rcp}}(u, c_L)$  случайной плотной упаковки бидисперсной смеси сфероцилиндров с отношением размеров  $u = 2$  и аспектным отношением  $l/d = 0,1, 0,35, 1, 1,5$  и  $2$  как функция объёмной доли крупных частиц  $c_L$ . (а) Расчёт по формулам (23) и (34) и данные компьютерного моделирования, извлечённые из рис. 10а работы [61] (приведённые в табл. 3). (б) Результаты расчёта по формулам (23) и (34) и те же данные компьютерного моделирования из [61] (табл. 3), умноженные на поправочный коэффициент  $A$  (табл. 4), полученный для сфер.

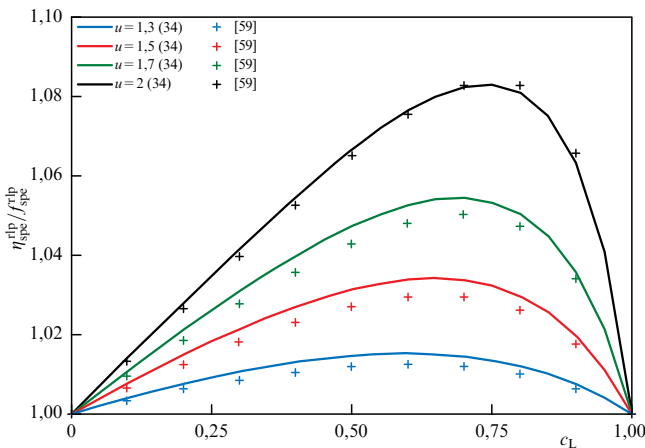
В данном разделе формулы (23) и (34) применяются к случайной рыхлой упаковке (RLP) бинарной смеси сфер. Коэффициент упаковки соответствующей монодисперсной смеси сильно отличается от такового для RCP: общепринятым значением для этого нижнего предела коэффициента случайной упаковки сфер является  $f_{\text{спс}}^{\text{rlp}} \approx 0,54$  [7, 14, 23, 30 – 35, 59]. Поэтому величина множителя  $(1 - f)$ , вводимого в формулу (23), составляет примерно 0,36 и 0,46 для RCP и RLP, и это различие в относительном выражении даже больше, чем разница значений  $f$  0,64 и 0,54 соответственно.

Рисунок 5 иллюстрирует результаты имитационного моделирования RLP сфер [23, 59], которые приведены в табл. 5. Показаны также результаты расчётов по формулам (23) и (34) с использованием  $f_{\text{спс}}^{\text{rlp}} = 0,536$  из табл. 5.

Рисунок 5 подтверждает, что формулы (23) и (34) способны точно предсказать коэффициент RLP бинарной смеси сфер во всём диапазоне составов  $0 \leq c_L \leq 1$  и отношений размеров  $1 \leq u \leq 2$ . Это означает, что формулы (23) и (34) применимы не только к RCP, но и к RLP.

**Таблица 5.** Коэффициент рыхлой упаковки бинарной смеси  $\eta_{\text{spe}}^{\text{rlp}}(u, c_L)$ , найденный из компьютерного моделирования RLP сфер с четырьмя различными отношениями размеров  $u$  [59]. Максимальные значения коэффициента упаковки  $\eta_{\text{spe}, \text{max}}^{\text{rlp}}$  выделены жирным шрифтом

$c_L$	$u = 1,3$	$u = 1,5$	$u = 1,7$	$u = 2$
0,0	0,5359	0,5359	0,5359	0,5359
0,1	0,5376	0,5393	0,5409	0,5429
0,2	0,5392	0,5426	0,5457	0,5500
0,3	0,5405	0,5456	0,5506	0,5571
0,4	0,5416	0,5482	0,5550	0,5641
0,5	0,5423	0,5503	0,5588	0,5707
0,6	<b>0,5426</b>	0,5516	0,5616	0,5764
0,7	0,5423	<b>0,5517</b>	<b>0,5628</b>	<b>0,5803</b>
0,8	0,5413	0,5499	0,5611	0,5802
0,9	0,5393	0,5453	0,5541	0,5711
1,0	0,5359	0,5359	0,5359	0,5359



**Рис. 5.** Нормированный коэффициент случайной неплотной упаковки бинарной смеси сфер  $\eta_{\text{spe}}^{\text{rlp}}(u, c_L) / \eta_{\text{spe}}^{\text{rlp}}$  (отношение размеров  $u = 1,3, 1,5, 1,7$  и  $2$ ) как функция объёмной доли крупных сфер. График включает результаты расчёта по формулам (23) и (34) с  $f_{\text{spe}}^{\text{rlp}} = 0,536$  и данные компьютерного моделирования (табл. 5).

На основании результатов, показанных на рис. 3–5, и информации, полученной с помощью модели исключённого объёма Онзагера, можно сделать предварительный вывод о том, что формулы (21) (или (23)) в сочетании с (34) применимы к наиболее рыхлому и наиболее плотному состоянию упаковки (RLP и RCP соответственно), а также, вероятно, ко всем промежуточным состояниям. Можно полагать, что они применимы и к сфероцилиндрам с переменным  $l/d$ , а может быть, и к частицам других форм, хотя строгих доказательств этого утверждения пока нет. Примечательно, что данная модель основана исключительно на аналитическом подходе (без введения подгоночного параметра). Единственный параметр — коэффициент упаковки моноразмерных частиц  $f$  — определяется физически и зависит только от рассматриваемой формы частиц и режима упаковки (рыхлая или плотная). В разделе 6 более подробно анализируется коэффициент упаковки монодисперсной смеси и эффект уплотнения. В приложении Б идея решающей роли множителя  $(1-f)$  для слагаемого, описывающего сжатие,

распространена на двумерные упаковки бинарной смеси дисков и многомерные упаковки бинарных смесей гиперсфер. Следующий раздел посвящён рассмотрению различий в функциях сжатия  $v(u)$ , таких как в модели исключённого объёма Онзагера, в модели Мангельсдорфа и Вашингтона, в работе [38]; соответственно формулы (22), (34) и (35) подвергаются дальнейшему анализу.

## 5. Анализ моделей

Как было показано выше, при  $u \rightarrow 1$  выражения, основанные на работах Онзагера и Мангельсдорфа – Вашингтона, совпадают, как и формулы (22) и (34), что продемонстрировано в разделе 3.2 и проиллюстрировано на рис. 2. С другой стороны, при больших различиях в размерах (большем отклонении  $u$  от единицы) функции объёмного сжатия начинают расходиться. Функция сжатия определяет третий член знаменателя выражений (21) и (23). Ниже полученная разница в прогнозируемом коэффициенте упаковки бинарной смеси проанализирована более подробно.

Чтобы охарактеризовать влияние различных  $v(u)$  на коэффициент упаковки бинарной смеси  $\eta(u, X_L)$ , определяется максимальный коэффициент упаковки согласно обоим подходам, который зависит только от отношения размеров  $u$ . Для данного  $u$  экстремум выражения (21) вычисляется с помощью частной производной функции  $\eta(u, X_L)$  по  $X_L$ :

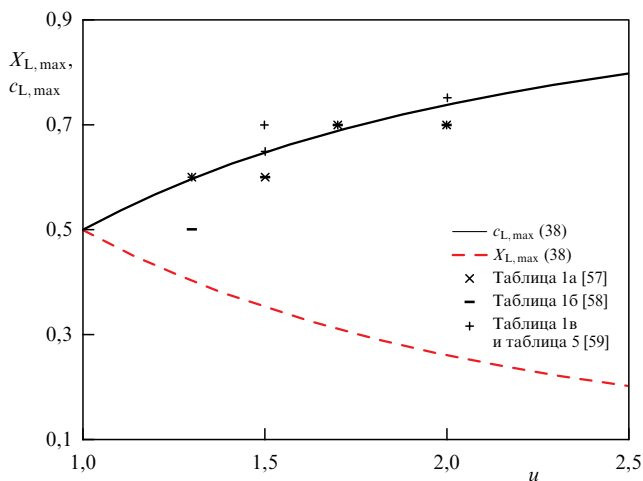
$$\eta_{X_L}(u, X_L) = \frac{f((X_L - 1)^2 - X_L^2 u^3)v(u)}{(X_L(u^3 - 1) + 1 - (1-f)X_L(1 - X_L)v(u))^2}. \quad (37)$$

Приравнивая выражение (37) к нулю, находим числовую долю  $X_{L, \text{max}}$  и объёмную долю  $c_{L, \text{max}}$ , при которых коэффициент упаковки имеет максимум для заданного отношения размеров  $u$ :

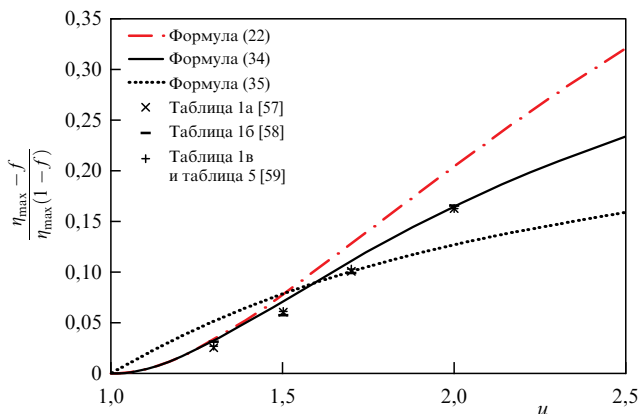
$$X_{L, \text{max}} = \frac{1}{u^{3/2} + 1}, \quad c_{L, \text{max}} = \frac{u^{3/2}}{u^{3/2} + 1}, \quad (38)$$

где  $c_{L, \text{max}}$  получается с помощью (24), но также следует из (23) и решения уравнения  $\eta_{c_L}(u, c_L) = 0$ . Отметим, что эти частные значения  $X_L$  и  $c_L$  не зависят ни от  $v(u)$ , ни от коэффициента упаковки моноразмерных частиц  $f$ . Формула (38) также показывает, что поскольку  $u > 1$ , максимальный коэффициент упаковки достигается при  $X_{L, \text{max}} < 0,5$  и  $c_{L, \text{max}} > 0,5$ .

Рисунки 3–5 показывают, что коэффициент упаковки действительно максимален при большей объёмной доле крупных частиц  $c_L$ , превышающей равенство, и что асимметрия оптимального состава упаковки растёт с увеличением  $u$ , как предсказывает выражение (38). Также интересно отметить, что  $X_{L, \text{max}} + c_{L, \text{max}} = 1$ , и, следовательно,  $X_{L, \text{max}}$  и  $c_{L, \text{max}}$  симметричны относительно 0,5 для всех  $u$ . На рисунке 6 обе эти величины показаны в зависимости от  $u$ , как и  $c_{L, \text{max}}$  в соответствии с табл. 1 и 5 (значения выделены жирным шрифтом). Поскольку значения коэффициента упаковки вычисляются с шагом по  $c_L$ , равным 0,1, значение  $c_{L, \text{max}}$  можно только приближённо оценить (как и максимальный коэффициент упаковки  $\eta_{\text{max}}$ ). Например, в табл. 1в видно, что для  $u = 2$  максимальный коэффициент упаковки достигается между  $c_L = 0,7$  и  $0,8$ , поэтому в качестве аппроксимации на рис. 6 указано  $c_{L, \text{max}} = 0,75$ .



**Рис. 6.** Объёмная  $c_{L,max}$  и числовая  $X_{L,max}$  доли крупных сфер, при которых коэффициент упаковки бидисперсной смеси имеет максимальное значение (формула (38)), в зависимости от отношения размеров  $u$ . Графики симметричны относительно горизонтальной линии со значением ординаты 0,5. Показаны также значения  $c_{L,max}$ . (Из табл. 1 и 5.)



**Рис. 7.** Нормированный максимальный коэффициент упаковки бинарной смеси  $(\eta_{max} - f)/\eta_{max}(1 - f)$  в зависимости от отношения размеров  $u$ , меняющегося в диапазоне от единицы до двух, рассчитанный по формуле (39) с использованием (22), (34) и (35). В последнем случае  $\beta = 0,20$  [38, 54 – 56]. Показаны также нормированные максимальные коэффициенты упаковки. (Из табл. 1 и 3.)

Состав, соответствующий максимально плотной упаковке частиц, зависит только от  $u$ , и в этом случае максимальный коэффициент упаковки получается подстановкой  $X_{L,max}$  или  $c_{L,max}$  (38) в формулу (21) или (23) соответственно, что даёт

$$\frac{\eta_{max} - f}{\eta_{max}(1 - f)} = \frac{v(u)}{(u^{3/2} + 1)^2}. \tag{39}$$

Этот нормированный максимум коэффициента упаковки бинарной смеси не зависит от коэффициента упаковки  $f$  рассматриваемых моноразмерных частиц и содержит множитель  $(\eta_{max} - f)$ , который отражает увеличение максимального коэффициента упаковки за счёт бинарной полидисперсности. Отметим также  $(1 - f)$  — фактор, который следует из анализа уравнений Онзагера.

Чтобы проиллюстрировать влияние функции  $v(u)$ , заданной выражениями (22), (34) и (35), на рис. 7 показаны соответствующие значения  $(\eta_{max} - f)/\eta_{max}(1 - f)$ . Разли-

чие максимальных коэффициентов упаковки для данного  $u$ , предсказанное на основе моделей Онзагера и Мангельсдорфа – Вашингтона, весьма незначительно для малых  $(u - 1)$ , что не удивительно, поскольку оба выражения, и (22), и (34), стремятся к  $2(u - 1)^2$  при  $u \rightarrow 1$ . Однако при большем  $u$  разница становится заметнее, и при  $u = 2$  она составляет примерно 25 %, что также видно из рис. 2. Рисунок 7 также показывает, что линейная аппроксимация функции сжатия (35) даёт результат, близкий к моделям второго порядка, основанным на модели Онзагера и экспериментах Мангельсдорфа и Вашингтона, но менее точна во всём диапазоне  $1 \leq u \leq 2$ . При малом  $(u - 1)$  из-за линейной зависимости функции сжатия от  $(u - 1)$  происходит завышение, а при  $u \rightarrow 2$  и больше — занижение коэффициента упаковки бинарной смеси.

Рисунки 3–5 показывают, что формулы (23) и (34) очень хорошо улавливают ход коэффициента упаковки бинарной смеси во всём рассматриваемом диапазоне отношений размеров  $1 \leq u \leq 2$ . Этот факт подтверждают и нормированные максимальные значения коэффициента упаковки, найденные по результатам компьютерного моделирования (см. табл. 1 и 5) и показанные на рис. 7. Из рисунка 7 также видно, что нормированные максимумы коэффициента RLP совпадают с таковыми для RCP. Этот вывод неочевиден и ещё раз подчеркивает важность масштабного коэффициента  $(1 - f)$ , который получается из сравнения моделей Онзагера и Мангельсдорфа – Вашингтона (см. раздел 3). Согласно результатов для различных протоколов моделирования показывает, что коэффициенты упаковки как таковые могут различаться (см. табл. 1 и 5), но величины  $(\eta_{max} - f)/\eta_{max}(1 - f)$  очень близки. Другими словами, хотя рассчитанные коэффициенты упаковки моноразмерной и бидисперсной смеси различаются, максимальное влияние бидисперсности на коэффициент упаковки, определяемое соотношением  $(\eta_{max} - f)/\eta_{max}(1 - f)$ , практически одинаково.

## 6. Коэффициент упаковки монодисперсной смеси частиц

В разделе 3 было показано, что модель Онзагера предсказывает увеличение коэффициента упаковки за счёт бидисперсности на величину  $f + 2f(1 - f)X_L(1 - X_L) \times (u - 1)^2 + O((u - 1)^3)$  (см. (31)). Коэффициент упаковки монодисперсной смеси  $f$  зависит от формы частиц и их уплотнения (в приложении А, например, рассматривается коэффициент упаковки монодисперсных смесей (сферо)цилиндров при разных  $l/d$ , т.е. частиц различной формы). Упаковка монодисперсной смеси частиц может находиться между наиболее рыхлой и наиболее плотной, при этом коэффициент упаковки  $f^{rlp} \leq f \leq f^{rcp}$ . Это значит, что фактор  $2f(1 - f)$  зависит от конфигурации упаковки. В разделе 6.1 исследуется диапазон значений  $f$ , а также приведена карта известных комбинаций  $f^{rlp}$  и  $f^{rcp}$  для ряда форм частиц.

### 6.1 Диапазон значений коэффициента упаковки частиц данной формы

Коэффициент упаковки частиц может варьироваться в пределах от наиболее рыхлого (RLP) до наиболее плотного (RCP) состояния. На рисунке 8 показаны комбинации  $(f^{rlp}, f^{rcp})$  для ряда форм частиц, взятые из литературы. Для сфер показана точка  $f_{spc}^{rlp} = 0,54$ ,

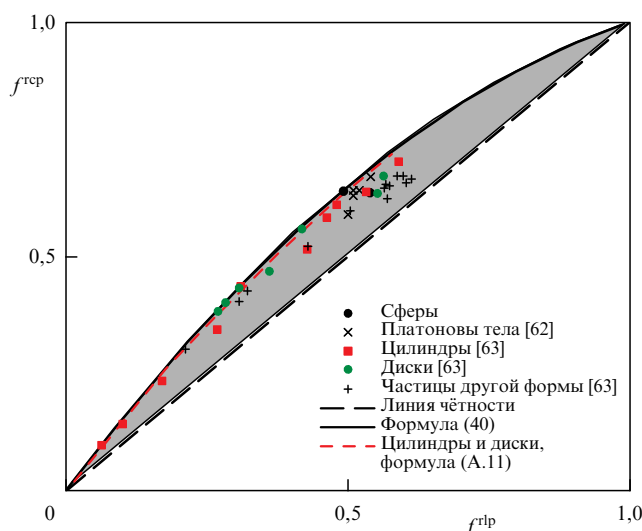
**Таблица 6.** Коэффициенты рыхлой и плотной случайной упаковки смеси пяти платоновых твёрдых тел по результатам измерений [62]

Форма	$f^{rlp}$	$f^{rcp}$
Тетраэдр	0,36	0,49
Куб	0,33	0,46
Октаэдр	0,36	0,48
Додекаэдр	0,37	0,49
Икосаэдр	0,41	0,50

$f_{spe}^{rcp} = 0,64$ . В таблице 6 приведены коэффициенты упаковки для RLP и RCP пяти твёрдых веществ, состоящих из платоновых тел, взятые из [62], которые также показаны на рис. 8. Авторы [62] экспериментально определили коэффициент упаковки для RLP и RCP монодисперсных смесей из пяти платоновых тел: тетраэдра, куба, октаэдра, додекаэдра и икосаэдра, все из которых имели слегка закруглённые края.

В работе [63] были измерены коэффициенты пористости  $(1 - f)$  для RLP и RCP дисков ( $l/d < 1$ ), равносторонних ( $l/d = 1$ ) и вытянутых ( $l/d > 1$ ) цилиндров, а также частиц других форм, зависимость которых от сферичности Уоделла изображена на рис. 2а, б из работы [63] соответственно. Величина  $l/d$  для дисков взята из табл. 1 работы [63], а для цилиндров — из её основного текста. Из этих значений  $l/d$  вычисляется сферичность Уоделла (табл. 7), которая прекрасно совпадает со сферичностью Уоделла из рис. 2 работы [63]. Следовательно, для каждой частицы величины  $f^{rlp}$  и  $f^{rcp}$  можно получить из рис. 2а, б работы [63] соответственно; эти результаты приведены в табл. 7 и показаны на рис. 8.

Рисунок 8 показывает, что для всех частиц  $f^{rcp} > f^{rlp}$ , как и следовало ожидать, так что все точки  $(f^{rlp}, f^{rcp})$  расположены выше диагональной линии  $f^{rlp} = f^{rcp}$  (линия равенства на рис. 8). Основные принципы требуют,



**Рис. 8.** Карта коэффициентов упаковки смеси моноразмерных частиц, показывающая коэффициент плотной упаковки  $f^{rcp}$  как функцию коэффициента рыхлой упаковки тех же частиц  $f^{rlp}$  (затенённая область). Кривая максимального коэффициента упаковки  $f^{rcp}$  соответствует выражению (40) с  $B = 0,6$ ; измеренные комбинации значений  $f^{rlp}$  и  $f^{rcp}$  для частиц ряда различных форм взяты из табл. 6 и 7. Для сфер в качестве  $(f_{spe}^{rlp}, f_{spe}^{rcp})$  показаны значения  $(0,54, 0,64)$  и  $(0,49, 0,64)$  (см. текст). Для цилиндров показана также кривая зависимости (A.11) ( $0 \leq l/d < \infty$ ).

чтобы  $f^{rlp}$  и  $f^{rcp}$  совпадали при приближении к нулю и к единице, поскольку  $0 \leq f^{rlp} < f^{rcp} \leq 1$ . Можно заметить, что разница между  $f^{rcp}$  и  $f^{rlp}$  действительно уменьшается, когда они приближаются к нулю или к единице. Также оказывается, что все точки с координатами  $f^{rlp}$  и  $f^{rcp}$  расположены ниже кривой, подчиняющейся условиям  $(f^{rlp} = 0, f^{rcp} = 0)$  и  $(f^{rlp} = 1, f^{rcp} = 1)$ . Следовательно, для зависимости коэффициента случайной плотной упаковки от коэффициента случайной рыхлой упа-

**Таблица 7.** Измеренные значения коэффициентов упаковки для RCP и RLP частиц различной формы, значения отношения  $l/d = \alpha^{-1}$  и сферичности Уоделла  $\Psi$ , извлечённые из рис. 2 работы [63]. Отношение  $l/d$  для дисков взяты из табл. 1 той же работы [63], а для цилиндров — из её основного текста. Для цилиндров и дисков  $\Psi = 2(3/2)^{2/3} \alpha^{1/3} / (2 + \alpha)$

Цилиндры				Диски				Частицы другой формы		
$\Psi$	$l/d$	$f_{cyl}^{rlp}$	$f_{cyl}^{rcp}$	$\Psi$	$l/d$	$f_{cyl}^{rlp}$	$f_{cyl}^{rcp}$	$\Psi$	$f^{rlp}$	$f^{rcp}$
0,874	1	0,590	0,702	0,594	0,1656	0,563	0,671	0,862	0,613	0,644
0,734	4	0,534	0,636	0,520	0,1229	0,553	0,635	0,821	0,598	0,671
0,677	5,6	0,481	0,610	0,352	0,0579	0,418	0,558	0,801	0,604	0,658
0,617	8	0,463	0,582	0,200	0,0225	0,361	0,469	0,793	0,588	0,671
0,561	11,2	0,428	0,515	0,169	0,0172	0,307	0,433	0,769	0,570	0,624
0,504	16	0,310	0,436	0,133	0,0119	0,285	0,403	0,737	0,566	0,645
0,455	22,4	0,269	0,345	0,094	0,0094	0,270	0,384	0,723	0,564	0,645
0,406	32	0,171	0,234	—	—	—	—	0,684	0,567	0,655
0,365	44,8	0,101	0,142	—	—	—	—	0,568	0,504	0,596
0,325	64	0,063	0,097	—	—	—	—	0,554	0,574	0,651
—	—	—	—	—	—	—	—	0,450	0,307	0,403
—	—	—	—	—	—	—	—	0,423	0,430	0,523
—	—	—	—	—	—	—	—	0,413	0,212	0,303
—	—	—	—	—	—	—	—	0,285	0,322	0,425

ковки можно предложить выражение

$$f^{\text{rcp}} = f^{\text{rlp}} + B f^{\text{rlp}}(1 - f^{\text{rlp}}), \quad (40)$$

где  $B > 0$ , описывающее параболу, наложенную на прямую  $f^{\text{rcp}} = f^{\text{rlp}}$ . Кроме того, данное соотношение удовлетворяет условиям  $f^{\text{rcp}} > f^{\text{rlp}}$ ,  $f^{\text{rlp}} = f^{\text{rcp}} = 0$  и  $f^{\text{rlp}} = f^{\text{rcp}} = 1$  и, следовательно, имеет хорошие характеристики верхнего порога. Обратная зависимость  $f^{\text{rlp}}$  от заданного  $f^{\text{rcp}}$  получается решением уравнения (40), что даёт:

$$f^{\text{rlp}} = \frac{1 + B - \sqrt{(B + 1)^2 - 4B f^{\text{rcp}}}}{2B}. \quad (41)$$

Это выражение, очевидно, также удовлетворяет условиям  $f^{\text{rlp}} \leq f^{\text{rcp}}$ ,  $f^{\text{rcp}} = f^{\text{rlp}} = 0$  и  $f^{\text{rcp}} = f^{\text{rlp}} = 1$ . Оказывается, что все точки  $(f^{\text{rlp}}, f^{\text{rcp}})$  лежат ниже, чем следует из (40) для  $B \approx 0,6$ , что является предполагаемым максимумом (см. рис. 8).

Коэффициент  $B$  характеризует кривизну верхней границы, на рис. 8 показан график зависимости (40) с  $B = 0,6$  видно, что действительно почти все точки с координатами  $(f^{\text{rlp}}, f^{\text{rcp}})$  расположены в заштрихованной области, ограниченной линией  $f^{\text{rlp}} = f^{\text{rcp}}$  и графиком зависимости (40). Много точек лежит на кривой, несмотря на то что коэффициенты упаковки частиц разной формы, но с одинаковым  $\Psi$ , могут различаться (см. рис. 2 из работы [63] и табл. 7 в настоящей статье). Похоже, что многие пары  $f^{\text{rcp}}$  и  $f^{\text{rlp}}$  удовлетворяют уравнению (40).

Многие точки с координатами  $(f^{\text{rlp}}, f^{\text{rcp}})$  расположены внутри затенённой области. Допустимо, хотя и довольно спекулятивно, полагать, что эти точки не попали на пороговую кривую потому, что измеренные или рассчитанные конфигурации либо RLP, либо RCP, либо обеих упаковок отклоняются от истинных. Доказательств этой гипотезы нет, но если фактическое значение  $f^{\text{rcp}}$  таких частиц окажется выше, то изображающая точка переместится вверх, а если фактическое значение  $f^{\text{rlp}}$  будет ниже, то она переместится влево. В обоих случаях это означает приближение к пороговой кривой.

В этом отношении хорошим примером являются точки  $(f_{\text{spe}}^{\text{rlp}}, f_{\text{spe}}^{\text{rcp}})$  для сфер. Изображённая комбинация (0,54, 0,64) расположена внутри области, а не на предполагаемой границе, описываемой уравнением (40). Коэффициент упаковки для RCP сфер бесспорно близок к значению 0,64, но для коэффициента RLP согласие намного хуже. Требуемое для попадания на кривую (40) значение  $f^{\text{rlp}}$  получается из уравнения (41) подстановкой  $f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} = 0,64$  и  $B = 0,6$ , что даёт  $f_{\text{spe}}^{\text{rlp}} = 0,49$ . Интересно, что в работе [29] действительно был предложен коэффициент RLP ниже 0,54, а именно наименьший коэффициент упаковки 0,49 для плотно сжатых без трения сфер — значение, которое сделало бы точку  $(f_{\text{spe}}^{\text{rlp}}, f_{\text{spe}}^{\text{rcp}})$  для сфер расположенной на граничной кривой. Поэтому вторая точка  $(f_{\text{spe}}^{\text{rlp}}, f_{\text{spe}}^{\text{rcp}} = (0,49, 0,64))$  также добавлена на рис. 8.

На рисунке 8 также показаны коэффициенты RCP и RLP для цилиндров с  $0 \leq l/d \leq 180$ , найденные на основе уравнения (A.11). Для этих  $l/d$  координаты точки  $(f_{\text{cyl}}^{\text{rlp}}, f_{\text{cyl}}^{\text{rcp}})$  находятся в диапазоне от (0, 0) до максимальных (0,58, 0,72) (см. приложение А). Первая комбинация достигается при  $l/d = \alpha^{-1} = 0$ , максимум при  $l/d = 0,384$  ( $\alpha_{\text{max}} = 2,6$ ). Рисунок 8 показывает, что комбинация найденных подгонкой коэффициентов упаковки для RLP и RCP соответствует пороговой кривой (40) очень

точно для всех  $l/d$ , при этом каждое  $l/d$  (или  $\alpha$ ) представляет отдельную форму частицы.

## 6.2. Влияние конфигурации на упаковку бидисперсной смеси

На основе предполагаемого порогового условия (40) можно оценить диапазон значений величины  $f(1-f)$  — фактора увеличения коэффициента упаковки бидисперсной смеси (см., например, (31) и (36)) при изменении  $f$  в приемлемых пределах от  $f^{\text{rlp}}$  до  $f^{\text{rcp}}$  в зависимости от конфигурации упаковки. Из формулы (40) следует, что

$$f^{\text{rcp}}(1 - f^{\text{rcp}}) = f^{\text{rlp}}(1 - f^{\text{rlp}})(1 - B f^{\text{rlp}})(1 + B - B f^{\text{rlp}}). \quad (42)$$

Поскольку  $f^{\text{rlp}} \leq f \leq f^{\text{rcp}}$ , теперь можно количественно оценить влияние уплотнения на диапазон значений  $f(1-f)$ . Формула (42) показывает, что RCP/RLP-отношение произведений  $f(1-f)$  равно  $(1 - B f^{\text{rlp}})(1 + B - B f^{\text{rlp}})$ . Из дифференцирования легко видеть, что эта функция убывает при изменении  $f^{\text{rlp}}$  от 0 до 1, причём при  $f^{\text{rlp}} = 0$  она равна 1,6, а при  $f^{\text{rlp}} = 1$  она составляет 0,4. Следовательно, для частиц с большим  $f^{\text{rlp}}$  (и большим  $f^{\text{rcp}}$ ) более плотная конфигурация приведёт к более высокому  $f(1-f)$ . Другими словами, тогда эффект увеличения коэффициента упаковки за счёт бидисперсности будет более выраженным. С другой стороны, для частиц с малыми  $f^{\text{rlp}}$ , например для (сферо)цилиндров с высоким аспектным отношением  $l/d$  (см. приложение А), рыхлые упаковки будут иметь более высокое значение  $f(1-f)$ , чем их более плотная конфигурация.

Теперь возникает вопрос, всегда ли коэффициент плотной упаковки бидисперсной смеси превышает коэффициент рыхлой упаковки бидисперсной смеси частиц с тем же составом и отношением размеров. В таком случае

$$f^{\text{rcp}} + 2f^{\text{rcp}}(1 - f^{\text{rcp}})X_L(1 - X_L)(u - 1)^2 > > f^{\text{rlp}} + 2f^{\text{rlp}}(1 - f^{\text{rlp}})X_L(1 - X_L)(u - 1)^2. \quad (43)$$

Подставляя сюда (40) и (42), приходим к условию

$$B + 2(1 - B f^{\text{rlp}})(1 + B - B f^{\text{rlp}})X_L(1 - X_L)(u - 1)^2 > > 2X_L(1 - X_L)(u - 1)^2. \quad (44)$$

Поскольку  $(u - 1)^2 \leq 1$ ,  $X_L(1 - X_L) \leq 1/4$  и  $B = 0,6$ , условие (44) и, следовательно, условие (43) всегда выполняются. Таким образом, для каждого типа частиц при  $u \leq 2$  бидисперсность не может привести к тому, что коэффициент упаковки для RLP превысит таковой для RCP.

## 7. Заключительные замечания

В данной работе рассмотрен коэффициент упаковки полидисперсных смесей, в частности бинарных ансамблей с ограниченным отношением размеров  $u$  (примерно до 2–2,5), состоящих из двух сортов частиц одинаковой формы (геометрически подобных), но разных размеров. Случайная упаковка бидисперсной смеси частиц с небольшим различием в размерах подробно изучается на основе возврата к теории Онзагера, основанной на понятии исключённого объёма и первоначально разработанной для моделирования фазового перехода жидкость — нематик (I–N) системы твёрдых стержнеобразных частиц (сфероцилиндров и цилиндров) [1].

Выражения Онзагера для исключённого объёма до сих пор использовались только для изучения упаковки подобных частиц, хотя его теория допускает существование двух сортов (сферо)цилиндров разного диаметра и длины. В данном исследовании она применяется к упаковке бидисперсной смеси подобных (сферо)цилиндров с одинаковым аспектным отношением (отношением длины к диаметру)  $l/d = \alpha^{-1}$ .

С использованием статистического подхода в разделе 2 формулы Онзагера применяются для получения замкнутого выражения для исключённого объёма, а затем и для коэффициента упаковки бинарной смеси вышеупомянутых частиц. Оказалось, что выражения для сфероцилиндров и цилиндров одинаковы (уравнения (21) и (23)), независимо от аспектного отношения. Из разложения в ряд Тейлора следует, что изменение коэффициента упаковки при переходе от моноразмерной системы к бидисперсной составляет  $2f(1-f)X_1(1-X_1) \times (u-1)^2 + O((u-1)^3)$  и, следовательно, оно является функцией концентрации  $X_1$  и пропорционально квадрату относительной разности размеров  $(u-1)$ . В разделе 3 получено выражение для коэффициента упаковки бидисперсной смеси на основе полуэмпирической модели RCP сфер [2]. Показано, что при  $u \rightarrow 1$  это полуэмпирическое выражение совпадает с выражением, полученным из модели исключённого объёма Онзагера, включающей сферу. Более того, оказывается, что подгоночный параметр  $C$  [2] однозначно связан с  $(1-f)$ .

Чтобы проверить и сравнить полученные выражения для увеличения коэффициента упаковки, в разделе 4 они сначала сравниваются с результатами численного моделирования RCP бинарной смеси сфер [57–59] во всём диапазоне составов (концентрация от нуля до единицы) и для аспектных отношений  $u$  до более чем 2 [60]. При отношении размеров  $u$  около 2 выражение (34), вытекающее из [2], является более точным, чем (22), выведенное из модели исключённого объёма Онзагера [1]. В результате формулы (21) и (23) в сочетании с (34) дают общее выражение для коэффициента упаковки бидисперсной смеси, применимое к системам с  $u$  до 2–2,5. Последующее сравнение с результатами для RCP сфероцилиндров, имеющих  $l/d$  от 0,1 до 2 и  $u = 2$  снова даёт хорошее согласие. Наконец, общее выражение для коэффициента упаковки применяется к RLP сфер и сравнивается с результатами численного моделирования [59] в случае, для которого фактор  $(1-f)$  на 25% больше, чем для RCP, при этом отличное согласие обнаружено во всём диапазоне составов и для отношения размеров  $u$  до 2.

В разделе 5 различные подходы к определению коэффициента упаковки бинарной смеси, а именно, [1, 2, 38], сравниваются между собой путём расчёта нормированного максимального коэффициента упаковки  $(\eta_{\max} - f) / \eta_{\max}(1-f)$ , который больше не зависит от коэффициента упаковки  $f$  монодисперсной смеси, а зависит только от функции сжатия  $v(u)$  и отношения размеров  $u$  (см. (39)). На рисунке 7 показаны нормированные максимальные коэффициенты упаковки этих моделей, которые имеют разные функции сжатия  $v(u)$ , а также соответствующие результаты компьютерного моделирования (как для RCP, так и для RLP сфер), ещё раз подтверждающие, что комбинация формул (21) (или (23)) и (34) даёт наиболее точные результаты.

В разделе 6 величина фактора  $f(1-f)$ , определяющего увеличение коэффициента упаковки за счёт бидис-

перности смеси частиц данной формы, оценивается с учётом диапазона возможных значений  $f$  от  $f^{\text{rlp}}$  до  $f^{\text{rcp}}$ . Сначала вводится карта коэффициентов упаковки (см. рис. 8), которая охватывает область известных возможных комбинаций  $f^{\text{rlp}}$  и  $f^{\text{rcp}}$  для ряда форм частиц. Предложен явный порог (см. (40)), после чего выяснено влияние конфигурации упаковки на фактор  $f(1-f)$ . Уравнение (40) с  $B=0,6$ , по-видимому, является верхним порогом комбинаций  $(f^{\text{rlp}}, f^{\text{rcp}})$  для данных измерений в случае рыхлой и плотной упаковки монодисперсных смесей частиц многих различных форм, а многие точки с координатами  $(f^{\text{rlp}}, f^{\text{rcp}})$  расположены прямо на пороговой кривой (см. рис. 8).

В приложении А содержится обзор литературы по RLP и RCP монодисперсных смесей (сферо)цилиндров. Оказывается, что выражения для коэффициента монодисперсной упаковки, следующие из модели исключённого объёма Онзагера (см. (6) и (7)), согласуются лишь качественно. Это неудивительно, поскольку теория Онзагера не была предназначена для оценки коэффициента упаковки моноразмерных частиц в случае RCP или RLP. Несмотря на этот вывод для монодисперсных систем, данная статья показывает, что подход исключённого объёма даёт *количественное правильное выражение для бидисперсного случая*. Очевидно, концепция исключённого объёма способна уловить сокращение объёма упаковки ансамбля из-за бидисперсности путём изучения исключённого объёма всех пар частиц, которые случайно ориентированы и случайно составлены (см. рис. 1). Это уменьшение суммы исключённых объёмов и, следовательно, всей упаковки превышает уменьшение объёма частиц, вызванное введением более мелких частиц, что приводит к наблюдаемому увеличению коэффициента упаковки за счёт бинарной полидисперсности. Или, в альтернативной формулировке, введение более крупных частиц увеличивает исключённый объём меньше, чем увеличение объёма самих частиц. Развивая этот вывод, в приложении Б предложены выражения для бинарных смесей гиперсфер, соответствующие теории исключённого объёма Онзагера, сопровождаемые введением функции сжатия типа Мангельсдорфа и Вашингтона.

Как указано в разделе 1, для бинарных смесей с отношением размеров  $u \rightarrow \infty$ , т.е. двух не взаимодействующих размерных классов, существует аналитическое выражение для коэффициента упаковки бинарной смеси [21, 40, 41], причём исходная концепция и результирующее выражение применимы и в пространстве  $R^D$  ( $D \neq 3$ ) (приложение Б).

Обращение к модели Онзагера в применении к упаковкам бинарных смесей частиц даёт общее и точное выражение для коэффициента упаковки, пригодное в противоположных предельных случаях: отношения размеров  $u$  от единицы до по крайней мере двух, возможность рассмотрения как RLP, так и RCP (и, вероятно, промежуточных степеней упаковки), применимость к (сферо)цилиндрам с любыми  $\alpha$  и, вероятно, ко многим другим формам частиц. Это выражение в замкнутой форме без параметров полностью характеризуется концентрацией (либо числовой долей  $X_L$ , (21), либо объёмной долей  $c_L$ , (23)) двух компонентов, отношением размеров частиц  $u$  и фракцией упаковки моноразмерных частиц  $f$ . Для функции сжатия  $v(u)$  подходящим является выражение (34), основанное на работе [2]. Наконец, следует отметить, что развитая обобщённая модель осно-

вана исключительно на физических принципах, и для получения представленных результатов не было введено никаких подгоночных параметров. Все ключевые параметры, т.е. коэффициент упаковки моноразмерных частиц  $f$ , отношение размеров  $u$  и концентрация ( $X_L$  или  $c_L$ ) определяются физически. Например, коэффициент упаковки моноразмерной системы зависит только от рассматриваемой формы частиц (цилиндр, сфероцилиндр и сфера) и степени сжатия упаковки (рыхлая, плотная).

## 8. Приложение А.

### Упаковка моноразмерных (сферо)цилиндров

В этом приложении коэффициент упаковки, полученный в рамках подхода исключённого объёма Онзагера [1], сравнивается с данными по монодисперсным упаковкам из литературы. Рассмотрены предельное поведение ( $\alpha \downarrow 0$  и  $\alpha \rightarrow \infty$ ) и экстремумы коэффициентов упаковки для моноразмерных сфероцилиндров и цилиндров.

#### А.1. Сфероцилиндры и цилиндры с большим $l/d$

Для длинных сфероцилиндров и цилиндров (не имеющих торцевых полусфер) обнаруживается одно и то же асимптотическое соотношение, поскольку при больших  $l/d$  ( $\alpha \downarrow 0$ ) конкретная форма концов не имеет значения. Более того, при малых  $\alpha$  (больших  $l/d$ ) значения коэффициента как плотной, так и рыхлой случайной упаковки стремятся к нулю (см. раздел 6). Начнём с обзора литературных данных по упаковке в этом предельном случае.

Филипп [51, 52] предложил модель случайных контактов и связал количество контактов на частицу  $z$  и исключённый объём с коэффициентом упаковки (сферо)цилиндров, имеющих большое аспектное отношение  $l/d$ ; он утверждал, что доля упаковки пропорциональна обратному аспектному отношению  $\alpha = d/l$ . Число контактов, вероятно, является вторым после коэффициента упаковки наиболее изученным свойством упаковки частиц, поскольку это основной топологический параметр, который характеризует конфигурации упаковки и их стабильность. На основе контактной модели коэффициент упаковки как цилиндров, так и сфероцилиндров асимптотически аппроксимируется формулой [51, 52]

$$f = z\alpha(1 + O(\alpha)) \quad (\text{A.1})$$

с величиной  $z = 5,4(\pm 0,2)$ , найденной в результате подгонки к данным по упаковке. Такая зависимость от  $\alpha$  следует также из формул (6) и (7) для малых  $\alpha$ . Это выражение очень похоже на введённое ранее Паном (формула (68) из работы [12]):

$$f = z\alpha \left(1 - \frac{z\pi\alpha}{2}\right)^{-1} = z\alpha(1 + O(\alpha)). \quad (\text{A.2})$$

Блаувольф и Фаден [64] рассчитали среднее число контактов на частицу  $Z$ , т.е. координационное число, в экспериментальных случайных упаковках тонких стержней и подтвердили, что  $Z$  составляет примерно 10 ( $Z=2z$ ) для длинных цилиндров. Кроме того, они ошибочно использовали множитель  $(2\pi + 3)/4$  в формуле (4) вместо правильного  $(\pi + 3)/4$ . Закон упаковки (А.1), (А.2) был подтверждён экспериментами [10, 11, 65], а также моделированием [66], давая  $z$  в диапазоне 5,1–5,5.

#### А.2. Сфероцилиндры, конечное $l/d$

Теперь рассмотрим  $d/l$  также большие, но такие, что коэффициенты упаковки сфероцилиндров и цилиндров начинают различаться. Для сфероцилиндров коэффициент упаковки стремится к ненулевому значению при стремлении  $l/d$  к нулю ( $\alpha \rightarrow \infty$ ) (см. (6)), т.е. когда достигается моноразмерная упаковка сфер. Эта ситуация даёт коэффициент упаковки  $f_{\text{sfc}} = 1/4$  (см. (6)), что не соответствует установленным значениям  $f_{\text{sfc}}^{\text{rcp}}$  и  $f_{\text{sfc}}^{\text{rlp}}$  (см. раздел 6). Значение  $f_{\text{sfc}} = 1/4$  следует из объёма двух сфер ( $\pi d^3/3$ ) и их исключённого объёма ( $4\pi d^3/3$ ). Максимальный коэффициент упаковки наблюдается при  $l/d = \alpha^{-1}$  больше нуля [61, 66–68].

Во-первых, формула (6) для сфероцилиндров обобщается к виду

$$f_{\text{sfc}}(\alpha) \approx z \frac{\alpha + c_1\alpha^2}{1 + c_2\alpha + c_3\alpha^2} = z \frac{\alpha^{-1} + c_1}{\alpha^{-2} + c_2\alpha^{-1} + c_3}. \quad (\text{A.3})$$

Заметим, что при  $\alpha \downarrow 0$  получается выражение (А.1). Насколько известно автору, в литературе сообщалось только о случайной плотной упаковке сфероцилиндров, и поэтому здесь рассматривается только такая RCP-конфигурация.

Когда обратное аспектное отношение  $\alpha \rightarrow \infty$  ( $l/d \downarrow 0$ ), получается коэффициент упаковки для RCP смеси моноразмерных сфер  $f_{\text{sfc}}^{\text{rcp}}$ , поэтому уравнение (А.3) даёт

$$c_3 = \frac{c_1 z}{f_{\text{sfc}}^{\text{rcp}}}. \quad (\text{A.4})$$

Из литературы также известно, что максимальный коэффициент упаковки достигается при  $l/d \approx 0,3-0,5$ , при этом  $f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}} \approx 0,72$  [67, 68]. В работах [61, 66] представлен обзор обширного собрания опубликованных данных по упаковке моноразмерной смеси сфероцилиндров с аспектным отношением  $l/d$  до 6, согласующихся с указанным выводом. Расчётные данные, заимствованные из [61, 66] и приведённые в табл. 8 и 9, представлены на рис. 9. Виден коэффициент упаковки для RCP сфер при  $l/d = 0$ , максимальный коэффициент упаковки при  $\alpha_{\text{max}} \approx 2,6$  и коэффициент упаковки, стремящийся к нулю при  $\alpha \downarrow 0$  ( $l/d \rightarrow \infty$ ) (см. раздел А.1).

Значение  $\alpha_{\text{max}}$ , при котором коэффициент упаковки максимален, получается из дифференцирования правой части равенства (А.3) по  $\alpha$  и приравнивания результата к нулю, что даёт

$$1 + 2\alpha_{\text{max}} + (c_1 c_2 - c_3)\alpha_{\text{max}}^2 = 0, \quad (\text{A.5})$$

а соответствующий коэффициент упаковки обозначается как  $f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}}$ :

$$f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}} = z \frac{\alpha_{\text{max}} + c_1\alpha_{\text{max}}^2}{1 + c_2\alpha_{\text{max}} + c_3\alpha_{\text{max}}^2}. \quad (\text{A.6})$$

Комбинация выражений (А.4)–(А.6) даёт следующее квадратное уравнение относительно  $c_1$ :

$$c_1^2 \left( \frac{f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}}}{f_{\text{sfc}}^{\text{rcp}}} - 1 \right) \alpha_{\text{max}}^3 z + c_1 \left( \left( \frac{f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}}}{f_{\text{sfc}}^{\text{rcp}}} - 1 \right) \alpha_{\text{max}}^2 z - f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}} \alpha_{\text{max}} \right) - f_{\text{sfc}, \text{max}}^{\text{rcp}} = 0, \quad (\text{A.7})$$



**Таблица 8.** Расчётные значения коэффициента упаковки для RCP сфероцилиндров с различными  $l/d$ . (Из рисунка 4 работы [61].)

$l/d$	$f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}$	$l/d$	$f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}$	$l/d$	$f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}$
0	0,645	0,7	0,675	1,8	0,633
0,1	0,672	0,8	0,673	2,0	0,629
0,2	0,685	0,9	0,668	2,2	0,614
0,3	0,689	1	0,659	2,5	0,604
0,35	0,686	1,2	0,656	3,0	0,576
0,4	0,687	1,4	0,650	3,5	0,558
0,5	0,684	1,5	0,643	4,0	0,536
0,6	0,679	1,6	0,642	—	—

**Таблица 9.** Рассчитанные значения коэффициента упаковки для RCP сфероцилиндров с разными  $l/d = \alpha^{-1}$ . (Из рисунка 2 работы [66].)

$l/d$	$f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}$
0	0,634
0,4	0,695
1	0,682
2	0,615
4	0,536
8	0,420
20	0,226
40	0,128
80	0,060
120	0,034
160	0,025

откуда

$$c_1 = \frac{f_{\text{spc,max}}^{\text{rcp}} f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}}{(f_{\text{spc,max}}^{\text{rcp}} - f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}) \alpha_{\text{max}}^2 z}, \tag{A.8}$$

$$c_2 = \frac{z}{f_{\text{spc,max}}^{\text{rcp}}} - \frac{2}{\alpha_{\text{max}}}, \tag{A.9}$$

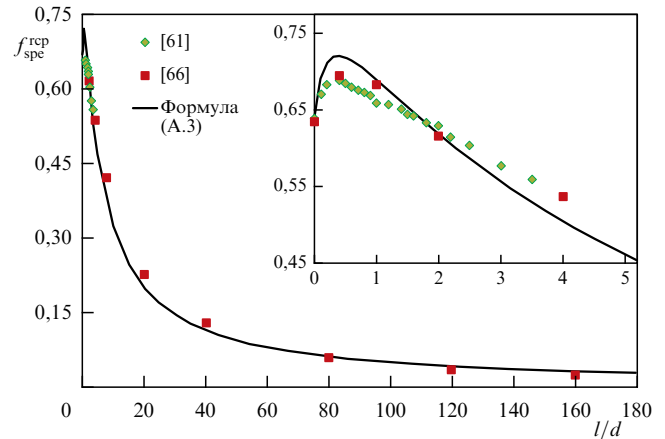
$$c_3 = \frac{f_{\text{spc,max}}^{\text{rcp}}}{(f_{\text{spc,max}}^{\text{rcp}} - f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}) \alpha_{\text{max}}^2}. \tag{A.10}$$

При  $z = 5,3$ ,  $f_{\text{spc}}^{\text{rcp}} = 0,64$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 2,6$  ( $l/d = 0,385$ ) и  $f_{\text{spc,max}}^{\text{rcp}} = 0,72$  [67, 68] получаем, что  $c_1 = 0,161$ ,  $c_2 = 6,592$  и  $c_3 = 1,331$ . График зависимости (A.6) с этими значениями показан на рис. 9.

Рисунок 9 демонстрирует хорошее согласие между подогнанной моделью на основе теории Онзагера (A.6) и литературными данными по случайной плотной упаковке сфероцилиндров (см. табл. 8 и 9).

**A.3. Цилиндры, конечные значения  $l/d$**

Выражение (7) показывает, что, в отличие от сфероцилиндров, для цилиндров коэффициент упаковки стремится к нулю как для  $d/l = \alpha \rightarrow 0$ , так и для  $l/d = \alpha^{-1} \rightarrow 0$ , и имеет максимум при  $l/d = \alpha^{-1} > 0$ , как и для сфероцилиндров.



**Рис. 9.** Коэффициент случайной плотной упаковки моноразмерной системы сфероцилиндров  $f_{\text{spc}}^{\text{rcp}}$  в зависимости от аспектного отношения  $l/d = \alpha^{-1}$  согласно (A.6) с  $z = 5,3$ ,  $c_1 = 0,161$ ,  $c_2 = 6,592$  и  $c_3 = 1,331$ . Показаны также результаты расчётов [61, 66] (табл. 8 и 9). На вставке увеличенное изображение того же графика для малых значений  $l/d$ .

Эта тенденция наблюдается и в литературе [63], где для цилиндров описаны эксперименты по случайной как плотной, так и рыхлой упаковке.

Прежде всего, выражение (7) обобщается к виду

$$f_{\text{cyl}}(\alpha) = z \frac{\alpha}{1 + c_1 \alpha + c_2 \alpha^2} = z \frac{\alpha^{-1}}{\alpha^{-2} + c_1 \alpha^{-1} + c_2}. \tag{A.11}$$

Заметим, что при  $\alpha \downarrow 0$  выражение (A.11) переходит в (A.1), а при  $\alpha \rightarrow \infty$  (так что  $l/d \downarrow 0$ ) — в выражение для коэффициента упаковки, также стремящееся к нулю. Оказывается, что (A.11) даёт хорошее согласие с теми же  $\alpha_{\text{max}}$  и  $f_{\text{cyl,max}}^{\text{rcp}}$ , что и для сфероцилиндров.

Обратное аспектное отношение  $\alpha$ , при котором достигается максимум коэффициента упаковки,  $\alpha_{\text{max}}$ , получается дифференцированием правой части по  $\alpha$  с приравнением результата к нулю, что даёт

$$c_1 = \frac{z}{f_{\text{cyl,max}}^{\text{rcp}}} - \frac{2}{\alpha_{\text{max}}}, \tag{A.12}$$

где соответствующий коэффициент упаковки обозначен  $f_{\text{cyl,max}}^{\text{rcp}}$ . Из (A.11) и (A.12) следует

$$c_2 = \frac{1}{\alpha_{\text{max}}^2}. \tag{A.13}$$

На рисунке 10 показаны измеренные значения коэффициента случайной плотной упаковки цилиндров и дисков [9, 11, 63], приведённые в табл. 7, 10 и 11. Подгонка выражения (A.11), основанного на теории Онзагера, достигается при  $z = 5,3$ ,  $\alpha_{\text{max}} = 2,6$  и  $f_{\text{cyl,max}}^{\text{rcp}} = 0,72$ , откуда  $c_1 = 6,592$  и  $c_2 = 0,148$ .

На рисунке 11 показаны измеренные значения коэффициента рыхлой упаковки цилиндров и дисков [11, 63], приведённые в табл. 7 и 12. Подгонка основанного на теории Онзагера выражения (A.11) достигается при  $z = 3,3$ , т.е. при меньшем числе контактов между частями, чем при плотной упаковке,  $\alpha_{\text{max}} = 2,6$  и  $f_{\text{cyl,max}}^{\text{rlp}} = 0,58$ , а из (A.12) и (A.13) следует, что  $c_1 = 4,920$  и  $c_2 = 0,148$  соответственно.

**Таблица 10.** Экспериментальные значения коэффициента упаковки для RCP цилиндров с разными  $l/d = \alpha^{-1}$ . (Получены из рис. 4 работы [9].)

$l/d$	$f_{\text{cyl}}^{\text{rCP}}$	$l/d$	$f_{\text{cyl}}^{\text{rCP}}$
0,86	0,720	15,7	0,312
1,7	0,636	16,2	0,289
4,0	0,579	19,1	0,255
6,9	0,491	24,8	0,205
7,2	0,507	25,5	0,195
8,1	0,391	37,4	0,132
10,5	0,416	49,3	0,103
15,2	0,266	51,0	0,105

**Таблица 11.** Экспериментальные значения коэффициента упаковки для RCP цилиндров с различными  $l/d = \alpha^{-1}$ . (Получены из табл. 4 и 5 работы [11].)

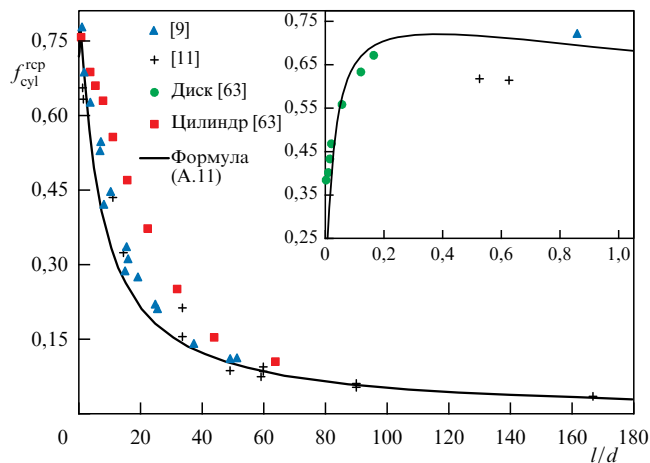
$l/d$	$f_{\text{cyl}}^{\text{rCP}}$	$l/d$	$f_{\text{cyl}}^{\text{rCP}}$
0,53	0,617	60	0,081
0,63	0,613	90	0,050
1,0	0,629	34	0,197
1,2	0,607	49	0,080
1,3	0,585	59	0,070
11	0,403	60	0,087
15	0,300	90	0,056
34	0,145	167	0,033

**Таблица 12.** Экспериментальные значения коэффициента упаковки RLP цилиндров с разными  $l/d = \alpha^{-1}$ . (Получены из табл. 5 работы [11].)

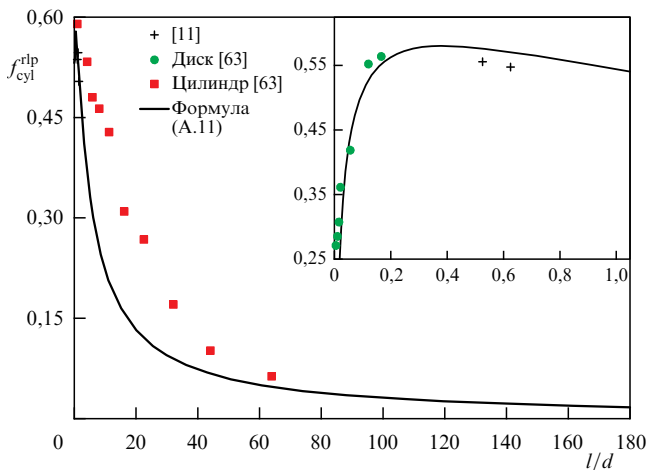
$l/d$	$f_{\text{cyl}}^{\text{rLP}}$
0,53	0,556
0,63	0,546
1	0,538
1,2	0,548
1,3	0,505

Здесь мы также видим, что модель, основанная на теории Онзагера, достаточно хорошо улавливает поведение коэффициента упаковки во всём диапазоне изменения  $\alpha$  (или  $l/d$ ).

В данном разделе модифицированные уравнения, основанные на теории Онзагера, были применены к RCP (сферо)цилиндров и RLP цилиндров на основе тщательного изучения опубликованных расчётных и экспериментальных данных. Важно отметить, что для всех трёх монодисперсных ансамблей максимальный коэффициент упаковки, по-видимому, достигается при аспектном отношении  $\alpha_{\text{max}} \approx 2,6$  ( $l/d \approx 0,38$ ). Максимальные коэффициенты упаковки для RCP сфероцилиндров и цилиндров получаются очень близкими:  $f_{\text{spc,max}}^{\text{rCP}} \approx f_{\text{cyl,max}}^{\text{rCP}} \approx 0,72$ . При больших  $l/d$  сфероцилиндры и цилиндры имеют одинаковый коэффициент упаковки при RCP (определяемый числом контактов  $z$ ).



**Рис. 10.** Коэффициент случайной плотной упаковки моноразмерных цилиндров  $f_{\text{cyl}}^{\text{rCP}}$  как функция аспектного отношения  $l/d = \alpha^{-1}$  согласно (A.11) с  $z = 5,3$ ,  $c_1 = 6,592$  и  $c_2 = 0,148$ . Включены также экспериментальные данные [9, 11, 63] (см. табл. 7, 10 и 11). На вставке — увеличенный вид того же графика при малых  $l/d$ .



**Рис. 11.** Коэффициент случайной рыхлой упаковки моноразмерных цилиндров  $f_{\text{cyl}}^{\text{rLP}}$  как функция аспектного отношения сторон  $l/d = \alpha^{-1}$  согласно (A.11) с  $z = 3,3$ ,  $c_1 = 4,920$  и  $c_2 = 0,148$ . Включены также экспериментальные данные [11, 63] (табл. 7 и 12). На вставке — увеличенное изображение того же графика для малых значений  $l/d$ .

### 9. Приложение Б. Коэффициент упаковки бинарной смеси подобных частиц в $R^D (D \neq 3)$

В этом разделе методология, которая привела к выражению коэффициента упаковки бинарной смеси в трёхмерном евклидовом пространстве ( $D = 3$ ), а именно к формуле (21), используется вывод выражения для коэффициента упаковки жёстких цилиндров (дисков) в  $R^2$  и твёрдых гиперсфер ( $D$ -сфер) в  $R^D$  при  $D > 3$ , где  $D$  — размерность пространства. Оптимальная упаковка твёрдых сфер в пространствах высших размерностей представляет интерес, например, для разработки кодов с исправлением ошибок в теории связи [3]. Здесь полидисперсность за счёт смешивания частиц двух размеров также приведёт к повышению коэффициента упаковки. Поскольку в этом разделе обсуждается  $D \neq 3$ , индекс размерности  $D$  добавляется к обозначениям коэффициента моноразмерной  $f$  и бинарной  $\eta$  упаковки, а также к функции сжатия  $v$ , так что ранее введённые  $f$ ,  $\eta$  и  $v$  отныне обозначаются как  $f_3$ ,  $\eta_3$  и  $v_3$ .

### Б.1. Упаковка бинарной системы дисков/цилиндров на плоскости

Сначала обсудим упаковку бинарной смеси цилиндров (дисков, окружностей) на плоскости по методу исключённого объёма Онзагера, который применялся для (сферо)цилиндров в разделе 2. Для бинарной смеси цилиндров с диаметрами  $d_1$  и  $d_2$  и числовыми долями  $X_1$  и  $X_2$  соответственно сложение выпуклых тел даёт площадь

$$2A_{\text{cyl}} = \frac{\pi}{2} (X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2), \quad (\text{Б.1})$$

а исключённая площадь двух цилиндров (см. рис. 1, который также применим к упаковке цилиндров на плоскости) выражается как

$$A_e^{1,2} = \frac{\pi}{4} (d_1 + d_2)^2. \quad (\text{Б.2})$$

Статистически усреднённая исключённая площадь случайно смешанных цилиндров вычисляется как

$$A_e = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 X_i X_j A_e^{i,j} = X_1 A_e^{1,1} + X_2 A_e^{2,2} - X_1 X_2 (A_e^{1,1} + A_e^{2,2} - 2A_e^{1,2}), \quad (\text{Б.3})$$

где были использованы формула (10) и

$$A_e^{1,2} = A_e^{2,1}. \quad (\text{Б.4})$$

Подставляя формулу (Б.2), находим

$$A_e = \pi \left[ X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2 - X_1 X_2 \left( d_1^2 + d_2^2 - \frac{1}{2} (d_1 + d_2)^2 \right) \right] = \pi \left( X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2 - \frac{1}{2} X_1 X_2 (d_1 - d_2)^2 \right). \quad (\text{Б.5})$$

При  $D = 2$  коэффициент упаковки бинарной смеси получается делением выражения (Б.1) на (Б.5), что даёт

$$\eta_2 = \frac{X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2}{2(X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2 - (1/2) X_1 X_2 (d_1 - d_2)^2)}. \quad (\text{Б.6})$$

Для  $X_1 = 0$  ( $X_2 = 1$ ),  $X_1 = 1$  ( $X_2 = 0$ ) или  $d_1 = d_2$  из модели исключённого объёма Онзагера следует коэффициент упаковки моноразмерной системы  $f_2 = 1/2$ . На основе анализа трёхмерной упаковки цилиндров и сфероцилиндров с произвольным  $l/d$  предполагаем, что множитель  $1/2$  в знаменателе равен не  $f_2$ , а  $(1 - f_2)$ . Кроме того, необходимо заменить используемый коэффициент моноразмерной упаковки, как это делалось с фактором  $(1 - f_3)$  члена сжатия при описании на основе модели исключённого объёма Онзагера (см. раздел 4). В последних работах приведены значения  $f_2$ , в зависимости от уплотнения (от RLP до RCP) они составляют от 0,66 до 0,89 [26, 69].

Применение (11) к (Б.6) даёт

$$\eta_2(u, X_L) = \frac{f_2(X_L(u^2 - 1) + 1)}{X_L(u^2 - 1) + 1 - X_L(1 - X_L)(1 - f_2)v_2(u)}, \quad (\text{Б.7})$$

с функцией сжатия

$$v_2(u) = (u - 1)^2. \quad (\text{Б.8})$$

По аналогии с формулой (21) для (сферо)цилиндров при  $D = 3$ , полученной с использованием модели исключённого объёма Онзагера, можно получить выражение для коэффициента упаковки цилиндров (дисков) на плоскости.

Как и в случае с упаковкой (сферо)цилиндров в  $R^3$ , уравнение (Б.7) содержит множитель, квадратичный по  $(u - 1)$ , происходящий из множителя  $(d_1 - d_2)^2$  в формуле (Б.6). Этот фактор подтверждает, что сжатие не зависит от знака  $d_1 - d_2$ , т.е. от того,  $d_1 > d_2$  или  $d_1 < d_2$ . Эмпирическое сжатие [2], формула (25), пропорциональное  $(V_{1,\text{spe}} - V_{2,\text{spe}})^2$ , характеризуется тем же. Но функция сжатия (22) для бинарной смеси сфер содержит также множитель  $(u + 1)$ , которого нет в формуле (Б.8).

Очевидно, функция сжатия, появляющаяся в результате применения модели исключённого объёма, представляет собой произведение  $(u - 1)^2$  и функции, зависящей от размерности  $D$ . Соответственно в духе случая  $D = 3$  вводится следующая общая функция сжатия:

$$v_D(u) = w_D(u)(u - 1)^2, \quad (\text{Б.9})$$

где  $w_2(u) = 1$  (формула (Б.8)) и  $w_3(u) = u + 1$  (формула (22)).

В разделе 4 был сделан вывод о том, что использование (22) в формуле (21) даёт согласие с результатами моделирования при  $u - 1 \approx 0$ , а для больших значений отношения размеров лучшее согласие даёт выражение (34). Для  $u = 2$  соотношение (22) даёт  $v_3(u = 2) = 3$ , тогда как (34) даёт  $v_3(u = 2) = 2,42$ . Сравнение, показанное на рис. 3, подтверждает, что использование (22) завывает коэффициент бинарной упаковки примерно на 20%. Перенос соотношения (34) на пространство  $R^2$  предполагает следующую альтернативную функцию сжатия:

$$v_2(u) = \frac{(u^2 - 1)^2}{2(u^2 + 1)} = \frac{(u + 1)^2(u - 1)^2}{2(u^2 + 1)}. \quad (\text{Б.10})$$

Это выражение асимптотически идентично (Б.8) при  $u \downarrow 1$ , но может быть более точным для больших  $u$ . Для  $u = 2$  выражение (Б.8) даёт  $v_2(u = 2) = 1$ , тогда как формула (Б.10) даёт несколько меньшее значение  $v_3(u = 2) = 0,9$ .

### Б.2. Упаковка гиперсфер в $D$ -мерном ( $D > 3$ ) пространстве

Исследуем теперь упаковку бинарных гиперсфер, следуя подходу предыдущего раздела Б.1. Для бинарной смеси гиперсфер с диаметрами  $d_1$  и  $d_2$  и числовыми долями  $X_1$  и  $X_2$  соответственно сложение выпуклых тел даёт объём [70]

$$2V_{\text{spe}} = \frac{4(\sqrt{\pi}/2)^D (X_1 d_1^D + X_2 d_2^D)}{D\Gamma(D/2)}, \quad (\text{Б.11})$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция. Из формулы (Б.11) при  $D = 3$  ( $l/d = 0$ ) получается формула (1), а при  $D = 2$  — формула (Б.1). Исключённый объём двух этих гиперсфер

$$V_e^{1,2} = \frac{2(\sqrt{\pi}/2)^D (d_1 + d_2)^D}{D\Gamma(D/2)}. \quad (\text{Б.12})$$

**Таблица 13.** Функция  $w_D(u)$  для различных размерностей  $D$ , которая следует из модели исключённого объёма и записи результирующей функции сжатия (Б.16) в формуле (Б.9). Ввиду симметрии всех полиномов выражения для  $D = 9$  и 10 обрезаны

$D$	$w_D(u)$	$w_D(u = 1)$
2	1	1
3	$u + 1$	2
4	$u^2 + 10u/7 + 1$	24/7
5	$u^3 + 5u^2/3 + 5u/3 + 1$	16/3
6	$u^4 + 56u^3/31 + 66u^2/31 + 56u/31 + 1$	240/31
7	$u^5 + 17u^4/9 + 22u^3/9 + 22u^2/9 + 17u/9 + 1$	32/3
8	$u^6 + 246u^5/127 + 337u^4/127 + 372u^3/127 + 337u^2/127 + 246u/127 + 1$	1792/127
9	$u^7 + 501u^6/255 + 711u^5/255 + 837u^4/255 + 837u^3/255 + 711u^2/255 + \dots$	1536/85
10	$u^8 + 1012u^7/511 + 1468u^6/511 + 1804u^5/511 + 1930u^4/511 + 1804u^3/511 + \dots$	11394/511

Из формул (15), (Б.11) и (Б.12) получается коэффициент упаковки бидисперсной смеси

$$\eta_D = \frac{2(X_1 d_1^D + X_2 d_2^D)}{2^D X_1 d_1^D + 2^D X_2 d_2^D - X_1 X_2 (2^D d_1^D + 2^D d_2^D - 2(d_1 + d_2)^D)}. \tag{Б.13}$$

При  $X_1 = 0$  ( $X_2 = 1$ ),  $X_1 = 1$  ( $X_2 = 0$ ) или  $d_1 = d_2$  получается коэффициент упаковки моноразмерной системы

$$f_D = 2^{1-D}. \tag{Б.14}$$

Этот степенной закон масштабирования с изменением размерности  $D$  находится в качественном согласии с результатами  $f_D = 2^{1-D}(0,023D^2 + 0,61D + 0,365)$  [53],  $f_D \sim 2^{-D}(D \log D)$  [71] и  $f_D = 2^{1-D}(1,28D - 1,36)$  [72]. Заметим, что первое выражение основано на применении модели исключённого объёма Онзагера к монодисперсным гиперсферам [53].

Вводя  $2^{1-D} = f_D$  в числителе и используя выражения (10) и (11),  $u > 1$  и  $X_1 = X_L$ , находим

$$\eta_D(u, X_L) = \frac{f_D(X_L(u^D - 1) + 1)}{X_L(u^D - 1) + 1 - X_L(1 - X_L)(u^D + 1 - 2^{1-D}(u + 1)^D)}. \tag{Б.15}$$

При выводе коэффициента упаковки бинарных смесей сфероцилиндров и цилиндров в  $R^3$  (см. раздел 2) в члене, учитывающем сжатие, появился множитель  $(1 - f)$  (обозначенный здесь как  $1 - f_3$ ) (см. (18) и (20) соответственно). Предположим, что это применимо ко всем  $D$ , как это было сделано в разделе Б.1 для  $R^2$ . Это означает, что

$$u^D + 1 - 2^{1-D}(u + 1)^D = (1 - 2^{1-D})w_D(u)(u - 1)^2. \tag{Б.16}$$

Для  $D = 2$  и  $D = 3$  отсюда имеем известные значения  $w_2(u) = 1$  и  $w_3(u) = u + 1$ . Эти частные случаи следуют из предположения, что для произвольной размерности сжатие описывается членом  $(u^D + 1) - f_D \times (u + 1)^D$ , т.е. левой частью (Б.16) с подстановкой (Б.14). Здесь член сжатия будет определяться произведением  $(1 - f_D)$  и выражения (Б.9), причём  $w_D(u)$  следует из (Б.16). Именно на примерах сфероцилиндров и цилиндров мы узнали в

разделе 2 (см. (18) и (20)), что в частном случае сфер справедливо следующее:  $f_3 = 1/4$ , а  $u^3 + 1 - (u + 1)^3/4$  записывается как произведение  $(1 - 1/4) \times (u + 1)(u - 1)^2 = (1 - f_3)v_3(u) = (1 - f_3)w_3(u)(u - 1)^2$ , а не как  $u^3 + 1 - (u + 1)^3/4 = u^3 + 1 - (u + 1)^3 f_3$ . В порядке эксперимента предположим, что этот вывод справедлив и для гиперсфер ( $D > 3$ ).

Основываясь на этом принципе, при  $D > 3$  из формулы (Б.16) можно получить выражения для  $w_D(u)$ , которые приведены в табл. 13. В результате для всех  $D$  функции сжатия  $v_D(u)$  представляют собой произведение факторов  $(u - 1)^2$  и  $w_D(u)$ , причём последний зависит от размерности  $D$  (результаты приведены в табл. 13).

Следовательно, коэффициент упаковки бинарной смеси в  $D$ -мерном пространстве имеет вид

$$\eta_D(u, X_L) = \frac{f_D(X_L(u^D - 1) + 1)}{X_L(u^D - 1) + 1 - X_L(1 - X_L)(1 - f_D)v_D(u)}, \tag{Б.17}$$

где  $v_D(u)$  определяется из (Б.9),  $w_D(u)$  из табл. 13, а  $f_D$  можно взять из работ [53, 71, 72].

Как и в случае пространств размерности 2 и 3, для  $D > 3$  предлагается функция сжатия на основе подхода Мангельсдорфа и Вашингтона, которая может быть более точной для больших отношений размеров:

$$v_D(u) = w_D(u = 1) \frac{2(u^D - 1)^2}{D^2(u^D + 1)}, \tag{Б.18}$$

где  $w_D(u = 1)$  можно взять из табл. 13; их значения показаны на рис. 12 для  $D$  от 2 до 10.

Выражение (Б.18) асимптотически стремится к (Б.9) при  $u \downarrow 1$  и пропорционально  $u^D$  для больших  $u$ , как и в случае с выражением (Б.9). Из таблицы 13 видно, что  $w_D$  пропорционально  $u^{D-2}$  и, следовательно,  $v_D$  с  $u^D$  (формула (Б.9)). Очевидно, что для  $D = 3$  и  $D = 2$  из формулы (Б.18) получаются формулы (34) и (Б.10) соответственно. Как и в пространствах размерности 2 и 3, формула (Б.18) обеспечивает меньшее сжатие, чем функция сжатия, основанная на модели Онзагера. Например, для  $D = 10$  и  $u = 2$  значение сжатия  $v_{10}(u = 2)$ , рассчитанное по формуле (Б.18), и  $w_{10}(u = 1)$  из табл. 13, составляет примерно половину от значения, полученного при вычислении по формуле (Б.9) с  $w_{10}(u = 2)$ , найденным из выражения, приведённого в табл. 13.

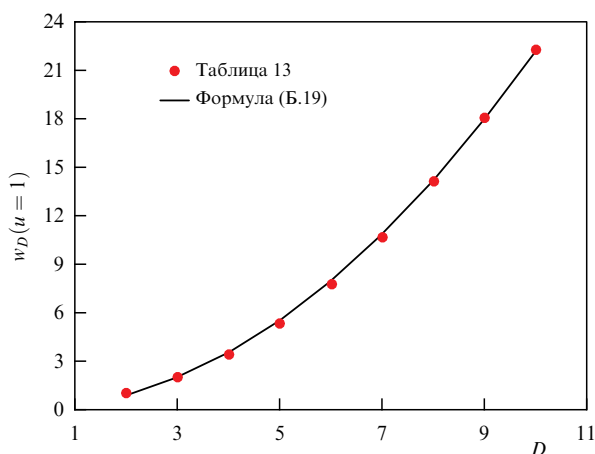


Рис. 12. Значения  $w_D(u=1)$  как функция размерности  $D$ , взятые из табл. 13 и вычисленные по формуле (Б.19).

Для  $D = 2, \dots, 10$  значения  $w_D(u=1)$  можно найти по табл. 13. Для более высоких размерностей пространства  $D$  эти значения можно оценить по приближённой зависимости

$$w_D(u=1) = \frac{2}{9} D^2, \quad (\text{Б.19})$$

показанной на рис. 12. Это приближение  $w_D(u=1)$  наименее точно при  $D=2$ , строго выполняется при  $D=3$  и остаётся точным при более высоких размерностях  $D$  (см. табл. 13). Поразительно, что  $w_D(u=1)$  пропорционально  $D^2$ , что сокращается с множителем  $D^2$  в знаменателе выражения (Б.18).

В данном разделе предлагается метод прогнозирования коэффициента упаковки подобных частиц с небольшой разницей в размерах (с  $u$  близким к единице) в  $D$ -мерном пространстве  $R^D$  ( $D \neq 3$ ). При этом применяются догадки, накопленные при анализе упаковок бинарных смесей сфероцилиндров и цилиндров в трёхмерном пространстве. Однако применимость выражения (Б.17) в сочетании с (Б.9) или (Б.18) всё ещё нуждается в подтверждении экспериментами ( $D=2$ ) и/или моделированием ( $D=2, D>3$ ).

Для бинарных смесей с большим отношением размеров  $u$  ( $u \rightarrow \infty$ ) в  $R^3$ , т.е. двух не взаимодействующих фракций, что является противоположным предельным случаем по отношению к  $u \downarrow 1$ , доступны также аналитические выражения для коэффициента упаковки бинарной системы [21, 40, 41]. Интересно, что основополагающий принцип не взаимодействующих подобных частиц применим ко всем  $R^D$ , включая  $D \neq 3$ . Во всех  $R^D$  при  $u \rightarrow \infty$  именно более мелкие частицы с долей упаковки  $f_D$  способны заполнять пустоты между большими частицами, имеющими пористость  $(1 - f_D)$ .

**Благодарности.** Автор выражает благодарность И. Биатцо, Ф. Дзампони, М. Клюзелю, Й. Бруичу, М. Данишу, Х.А. Максе, К.В. Десмонду и Э. Уиксу за компьютерное моделирование упаковок бинарных смесей сфер. Кроме того, автор благодарит А. Кайю и В. Эльфмаркову за данные, извлечённые из рис. 10а из работы [61] и рис. 2 из [63] соответственно, и Ю. Ло за данные рис. 4 из [9], рис. 4 из [61] и рис. 2 из [66].

(Перевод В.Л. Дербова)

## Список литературы

1. Onsager L *Ann. New York Acad. Sci.* **51** 627 (1949)
2. Mangelndorf P C, Washington E L *Nature* **187** 930 (1960)<sup>1</sup>
3. Conway J H, Sloane N J A *Sphere Packings, Lattices and Groups* (New York: Springer, 1998)
4. Torquato S, Stillinger F H *Rev. Mod. Phys.* **82** 2633 (2010)
5. Powers T C *The Properties of Fresh Concrete* (New York: Wiley, 1968)
6. Westman A E R, Hugill H R *J. Am. Ceram. Soc.* **13** 767 (1930)
7. Oman A O, Watson K M *National Petroleum News* **36** R795 (1944)
8. Sonntag G *Chem. Ing. Techn.* **32** 317 (1960)
9. Milewski J V *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17** 363 (1978)
10. Evans K E, Gibson A G *Composit. Sci. Technol.* **25** 149 (1986)
11. Nardin M, Papirer E, Schultz J *Powder Technol.* **44** 131 (1985)
12. Pan N *Textile Res. J.* **63** 336 (1993)
13. Rice O K *J. Chem. Phys.* **12** 1 (1944)
14. Scott G D *Nature* **188** 908 (1960)
15. McGeary R K *J. Am. Ceram. Soc.* **44** 513 (1961)
16. Scott G D, Kilgour D M *J. Phys. D* **2** 863 (1969)
17. Clarke A S, Wiley J D *Phys. Rev. B* **35** 7350 (1987)
18. Yang A, Miller C T, Turcoliver L D *Phys. Rev. E* **53** 1516 (1996)
19. He D, Ekere N N, Cai L *Phys. Rev. E* **60** 7098 (1999)
20. Biazzo I, Caltagirone F, Parisi G, Zamponi F *Phys. Rev. Lett.* **102** 195701 (2009)
21. Farr R S, Groot R D *J. Chem. Phys.* **131** 244104 (2009)
22. Clusel M, Corwin E I, Siemens A O N, Bruijć J *Nature* **460** 611 (2009)
23. Danisch M, Jin Y, Makse H A *Phys. Rev. E* **81** 051303 (2010)
24. Newhall K A, Jorjadze I, Vanden-Eijnden E, Bruijć J *Soft Matter* **7** 11518 (2011)
25. Desmond K W, Weeks E R *Phys. Rev. E* **90** 022204 (2014)
26. Shubin A B *Russ. Metallurgy (Metally)* **2021** 181 (2021) <https://doi.org/10.1134/S0036029521020245>; Шубин А Б *Расплавы* (5) 521 (2020) <https://doi.org/10.31857/S0235010620050126>
27. Zaccane A *Phys. Rev. Lett.* **128** 028002 (2022)
28. Zaccane A *Phys. Rev. Lett.* **129** 039901 (E) (2022)
29. Torquato S, Truskett T M, Debenedetti P G *Phys. Rev. Lett.* **84** 2064 (2000)
30. Eastwood J, Matzen E J P, Young M J, Epstein N *Brit. Chem. Eng.* **14** 1542 (1969)
31. Onoda G Y, Liniger E G *Phys. Rev. Lett.* **64** 2727 (1990)
32. Aste T *J. Phys. Condens. Matter* **17** S2361 (2005)
33. Aste T, Saadatfar M, Senden T J *J. Stat. Mech.* P07010 (2006)
34. Jerkins M, Schrötter M, Swinney H L, Senden T J, Saadatfar M, Aste T *Phys. Rev. Lett.* **101** 018301 (2008)
35. Song C, Wang P, Makse H A *Nature* **453** 629 (2008)
36. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **76** 041304 (2007)
37. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **78** 011303 (2008)
38. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **87** 032202 (2013)
39. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **88** 032204 (2013)
40. Furnas C C *Ind. Eng. Chem.* **23** 1052 (1931)
41. Westman A E R *J. Am. Ceram. Soc.* **19** 127 (1936)
42. Kuhn W *Kolloid-Z.* **68** 2 (1934)
43. Lekkerkerker H N W, Coulon Ph, Van Der Haegen R, Deblieck R *J. Chem. Phys.* **80** 3427 (1984)
44. Stroobants A J. *Phys. Condens. Matter* **6** A285 (1994)
45. Chen Z Y *Phys. Rev. E* **50** 2849 (1994)
46. van Roij R, Mulder B, Dijkstra M *Physica A* **261** 374 (1998)
47. van Roij R, Mulder B J. *Phys. II France* **4** 1763 (1994)
48. Zocher H Z. *Anorg. Allg. Chem.* **147** 91 (1925) на нем. яз.
49. Néda Z, Florian R, Brechet Y *Phys. Rev. E* **59** 3717 (1999)
50. Berhan L, Sastry A M *Phys. Rev. E* **75** 041120 (2007)
51. Philipse A P *Langmuir* **12** 1127 (1996)
52. Philipse A P *Langmuir* **12** 5971 (1996)
53. Philipse A P *Colloids Surf. A* **213** 167 (2003)

<sup>1</sup> According to *Nature*, Ref. [2] was cited 25 times on the date this manuscript was submitted.

54. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **74** 031309 (2006)
55. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **74** 069901 (2006)
56. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **84** 059905 (2011)
57. Biazzo I, Zamponi F, Частное сообщение (2011)
58. Vrujić J, Clusel M, Частное сообщение (2011)
59. Danisch M, Makse H A, Частное сообщение (2012)
60. Desmond K W, Weeks E R, Частное сообщение (2022)
61. Meng L, Lu P, Li S X, Zhao J, Li T *Powder Technol.* **228** 284 (2012)
62. Baker J, Kudrolli A *Phys. Rev. E* **82** 061304 (2010)
63. Zou R P, Yu A B *Powder Technol.* **88** 71 (1996)
64. Blouwolf J, Fraden S *Europhys. Lett.* **76** 1095 (2006)
65. Rahli O, Tadrict L, Blanc R C R. *Acad. Sci. Paris IIB* **327** 725 (1999)
66. Williams S R, Philipse A P *Phys. Rev. E* **67** 051301 (2003)
67. Zhao J, Li S X, Zou R P, Yu A B *Soft Matter* **8** 1003 (2012)
68. Baule A, Mari R, Bo L, Portal L, Makse H A *Nat. Commun.* **4** 2194 (2013)
69. Brouwers H J H *Soft Matter.* **19** 8465 (2023)
70. Blumenson L E *The American Mathematical Monthly* **67** (1) 63 (1960) <https://doi.org/10.2307/2308932>
71. Parisi G, Zamponi F *J. Stat. Mech. Theor. Exp.* P03017 (2006)
72. Skoge K, Donev A, Stillinger F H, Torquato S *Phys. Rev. E* **74** 041127 (2006)

## Random packing fraction of binary similar particles: Onsager's excluded volume model revisited

H.J.H. Brouwers

*Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands*

*E-mail: jos.brouwers@tue.nl*

In this paper, the binary random packing fraction of similar particles with size ratios ranging from unity to well over 2 is studied. The classic excluded volume model for spherocylinders and cylinders proposed by Onsager [1] is revisited to derive an asymptotically correct expression for these binary packings. From a Taylor series expansion, it follows that the packing fraction increase by binary polydispersity equals  $2f(1-f)X_1(1-X_1)(u-1)^2 + O((u-1)^3)$ , where  $f$  is the monosized packing fraction,  $X_1$  is the number fraction of a component, and  $u$  is the size ratio of the two particles. This equation is in excellent agreement with the semi-empirical expression provided by Mangelsdorf and Washington [2] for random close packing (RCP) of spheres. Combining both approaches, a generic explicit equation for the bidisperse packing fraction is proposed, which is applicable to size ratios well above 2. This expression is extensively compared with computer simulations of the random close packing of binary spherocylinder packings, spheres included, and random loose sphere packings ( $1 \leq u \leq 2$ ). The derived generic closed-form and parameter-free equation, which contains a monosized packing fraction, size ratio, and composition of particle mix, appears to be in excellent agreement with the collection of computer-generated packing data using four different computer algorithms and RCP and random loose packing (RLP) compaction states. Furthermore, the present analysis yields a monodisperse packing fraction map of a wide collection of particle shapes in various compaction states. The explicit RCP–RLP boundaries of this map appear to be in good agreement with all reviewed data. Appendix A presents a review of published monodisperse packing fractions of (sphero)cylinders for aspect ratios  $l/d$  from zero to infinity and in RLP and RCP packing configurations, and they are related to Onsager's model. Appendix B presents a derivation of the binary packing fraction of disks in a plane ( $R^2$ ) and hyperspheres in  $R^D$  ( $D > 3$ ) with a small size difference, again using this model.

**Keywords:** hard spheres, binary systems, close packing, random packing, size ratio, monodisperse particles

PACS numbers: 45.70.Cc, 71.55.Jv, 81.05.Rm

Bibliography — 72 references

*Received 13 July 2023, revised 24 October 2023*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **194** (5) 546–567 (2024)

*Physics – Uspekhi* **67** (5) (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.11.039606>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2023.11.039606>