Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 5, с. 314 – 318

Скейлинг свойств электропроводности гранулированных сред

Д. С. Голдобин[+*1)], *П. В. Краузин*[+]

[+]*Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013 Пермь, Россия*

[*]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь, Россия*

Поступила в редакцию 13 января 2014 г.

В работе устанавливаются свойства скейлинга зависимости макроскопической электропроводности гранулированных сред (типа песчаных массивов) с поверхностным механизмом электропроводности от размера зерен при заданных механических напряжениях в массиве. Для исключения осложняющего влияния электрической емкости контактов ток предполагается постоянным. Определены границы применимости теории, не учитывающей максимального значения механического напряжения, адгезии и возможности туннелирования носителей заряда между зернами за пределами их контакта. Макроскопическая удельная электропроводность также вычислена для регулярных упаковок зерен.

DOI: 10.7868/S0370274X14050075

1. Введение. В геофизике представляет интерес восстановление параметров пористой структуры пород из данных, легкодоступных для измерения, таких, как электропроводность. Необходимость такого восстановления может быть связана как с задачами геологоразведки [1], так и с вопросами прогнозирования и/или моделирования динамики геологических систем [2]. Хотя одной из самых удобных для измерения в скважинах характеристик является электропроводность, восстановление на ее основе прочих данных остается не полностью решенной задачей [1]. Более того, следует иметь в виду, что для морского дна, где отложения насыщены соленой водой, и суши с пресными грунтовыми водами механизмы и свойства макроскопической электропроводности существенно отличаются. Морская вода является электролитом. Ее электропроводность достаточно велика для того, чтобы электрический ток протекал преимущественно в объеме жидкости в порах. В таком случае справедливы теория, построенная в [3] для тока через объем пор, и приблизительные законы подобия, полученные в [2]. В случае же пресной воды, которая является практически изолятором, становится существенной поверхностная проводимость [4].

Результаты полевых экспериментов с песчаными массивами обнаруживают, что электропроводность массива, насыщенного водой, практически не отличается от электропроводности ненасыщенного массива (в условиях полевых измерений сделать массив абсолютно сухим невозможно, ненасыщенный массив в действительности остается влажным) [5]. В работе [4] были исследованы три возможных механизма поверхностной проводимости:

1) электропроводность в жидкости, в диффузном слое с носителями зарядов, возникающем из-за ионизации на поверхности минерала;

2) проводимость слоя Штерна, присутствующего в связи с тем, что пресная вода не абсолютно свободна от электролитов;

3) поток носителей зарядов (например, протонов) непосредственно по поверхности минерала.

Согласно результатам работы [4] механизм 1 всегда дает пренебрежимо малый вклад в поверхностную проводимость. При малой солености воды механизм 2 для кварца несущественен. Доминирующим оказывается последний механизм, который связан со слоем практически нулевой толщины (меньше диаметра атомов минерала).

Таким образом, задача об электропроводности естественных пористых сред существенно отличается от аналогичных задач, связанных с технологическими системами, в которых гранулы являются проводниками и для которых типична значительная роль туннельных переходов на контактах гранул [6–9].

В связи с поверхностным характером проводимости важно, что зоны контакта между зернами песка имеют наибольшее сопротивление и фактически определяют макроскопическую электропроводность системы. Ключевой характеристикой контакта, определяющей сопротивление, оказывается его периметр. Задача о соприкосновении двух упругих твердых тел была решена Герцем [10, 11]. Она учитывается при исследовании механики гранулированных систем (см. например, [12]). На основе приведенных

[1)]e-mail: Denis.Goldobin@gmail.com

данных может быть поставлена задача об установлении зависимости электропроводности от механических свойств гранул и механических напряжений в системе (например, давления покоящихся выше слоев грунта).

Следует отметить, что механические напряжения в гранулированной среде имеют сложное "древовидное" распределение [13]. При этом характерная неоднородность напряжений очень велика: напряжения вдоль "цепочек напряжений" (*force chain*) превосходят средние напряжения на порядок и более. Данную особенность следует принимать во внимание. Корректная теория не может быть построена в приближении однородного распределения напряжений на микроскопических масштабах.

Рассматриваемая в настоящей работе задача, как и практикуемые методы измерений, предполагает случай постоянных токов с целью исключения дополнительного влияния электрической емкости контактов гранул.

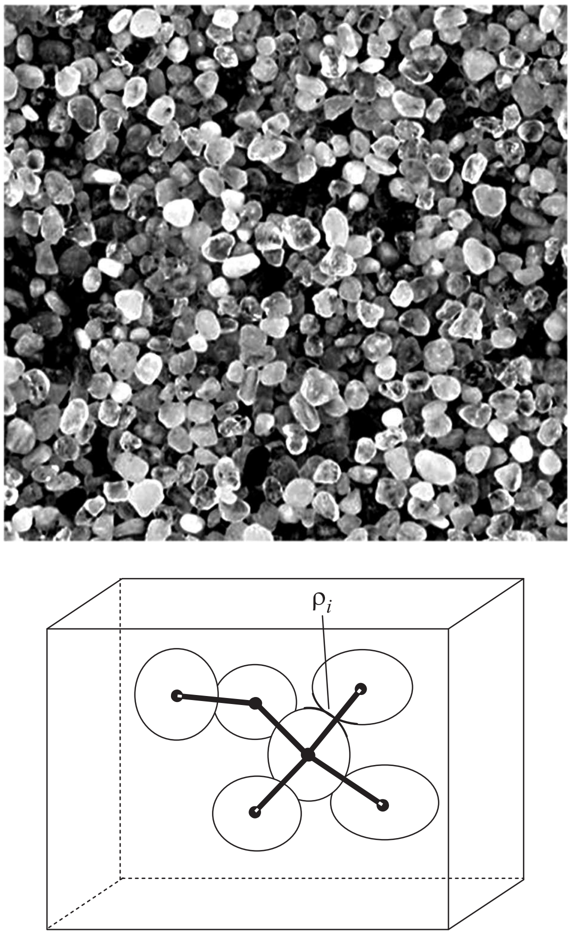
В настоящей работе устанавливается характер зависимости макроскопической электропроводности среды от размера гранул при их нерегулярной упаковке и фиксированной форме распределения количества гранул по размерам. Для сопоставления вычисляется также электропроводность регулярных упаковок шаров. Демонстрируется, что существование свойства скейлинга для макроскопической электропроводности обусловлено герцевским характером контактов гранул. При значительном отклонении геометрии контактов от таковой в решении Герца скейлинг исчезает. Устанавливаются пределы применимости используемой теории.

2. Скейлинг макроскопической электропроводности. Рассмотрим контакт двух соприкасающихся гранул с радиусами кривизны R и R' в точке контакта (нижняя панель рисунка), сдавливаемых силой F. (Эллипсоидность поверхностей в зоне контакта приводит к изменению геометрических коэффициентов, но не свойств скейлинга. Поэтому для простоты рассмотрения кривизна каждой поверхности здесь описывается одним радиусом, а не двумя.) Данная задача теории упругости была решена Герцем [10, 11]. Он показал, что область соприкосновения есть круг с радиусом a:

$$a = \left(DF \frac{RR'}{R+R'} \right)^{1/3}, \quad D = \frac{3}{2}\frac{1-\mu^2}{E}, \qquad (1)$$

где μ и E – коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала гранул соответственно.

Основной вклад в сопротивление для электрического тока по поверхности двух гранул вносит



Верхняя панель – пример типичного песка. Песчинки не имеют острых углов. Контактирующие поверхности сглажены. Нижняя панель – элементарный макроскопический элемент объема гранулированной среды со схематическим изображением графа контактов и выделенным i-м контактом

окрестность контакта, где ток протекает через самый узкий участок. Для реалистичных ситуаций, когда радиус зоны контакта мал по сравнению с размером гранул, требуется аккуратный учет именно непосредственной окрестности зоны контакта. В этой окрестности можно предполагать осесимметричное растекание тока по поверхности полупространства от окружности. При суммарной силе тока I и поверхностной проводимости гранул σ_s разность потенциалов между контактом и точкой поверхности на расстоянии r от центра контакта дается выражением

$$\int\limits_{\varphi(a)}^{\varphi(r)} d\varphi = -\int\limits_{a}^{r} \frac{I}{2\pi r_1 \sigma_s} dr_1 = -\frac{I}{2\pi\sigma_s} \ln\frac{r}{a}. \qquad (2)$$

При $a \ll R$ и характере зависимости разности потенциалов от расстояния (2) основной вклад в разность потенциалов вносит величина a. Вклад же удаленных участков поверхности, где начинается окрестность следующего контакта, достаточно оценивать по порядку величины, т.е. принимать в уравнении (2) для перепада напряжения на полуконтакте $r \sim R$. Таким образом, разность потенциалов на контакте оказывается равной

$$\delta\varphi \approx -\frac{I}{2\pi\sigma_s}\ln\frac{RR'}{a^2}. \tag{3}$$

С учетом выражения (1) уравнение (3) дает сопротивление контакта *при поверхностном механизме проводимости*:

$$\rho = \frac{1}{3\pi\sigma_s}\ln\left[\frac{(R+R')\sqrt{RR'}}{DF}\right]. \tag{4}$$

Рассмотрим преобразование изменения пространственного масштаба системы

$$R_i \to k_R R_i \tag{5}$$

без изменения ее формы (а следовательно, и статистических свойств упаковки) при сохранении макроскопических параметров системы (макроскопической плотности тока и давления).

Поскольку деформации гранул полагаются малыми по сравнению с их размерами, влиянием деформаций на форму упаковки можно пренебречь. Следовательно, можно полагать, что перераспределения сил, сдавливающих гранулы, не произойдет: при преобразовании (5) все силы изменяются в одинаковое число раз. При заданном макроскопическом давлении и преобразовании пространственных размеров (5) это означает $F_i \to k_R^2 F_i$. Таким образом, выражение под логарифмом в уравнении (4) не изменится, как не изменится и сопротивление отдельного контакта ρ_i. Сохранение распределения сопротивлений контактов означает, что сохраняется и распределение токов по графу контактов в системе (см. рисунок) при заданном суммарном токе, т.е. $I_i \to k_R^2 I_i$ и (в силу сохранения ρ_i) $\delta\varphi_i \to k_R^2\delta\varphi_i$.

Макроскопические плотность тока $\langle j\rangle$ и поле электрического напряжения $\langle\varphi\rangle$ связаны соотношением

$$\langle \mathbf{j}\rangle = -\lambda\,\nabla\langle\varphi\rangle\,, \tag{6}$$

где λ – макроскопическая удельная электропроводность. При преобразовании (5) и сохранении плотности тока на отрезке δl, переходящем в $k_R\delta l$, $\delta\langle\varphi\rangle \to \to k_R^2\delta\langle\varphi\rangle$, т.е. $\nabla\langle\varphi\rangle \to k_R\nabla\langle\varphi\rangle$. Таким образом, *при поверхностном механизме проводимости*

$$\lambda \to k_R^{-1}\lambda\,. \tag{7}$$

Аналогичным образом несложно показать, что если бы преобразование пространственного масштаба (5) сопровождалось преобразованием сопротивлений контактов $\rho_i \to k_\rho\rho_i$, то макроскопическая удельная электропроводность менялась бы по закону $\lambda \to (k_R k_\rho)^{-1}\lambda$. Так, например, при объемном механизме проводимости материала гранул плотность тока через контакт радиуса a распределена по закону $j_{\rm junc} = I/[2\pi a(a^2-r^2)^{1/2}]$ (решение задачи о распределении токов через такой контакт хорошо известно из литературы). При удельной проводимости материала гранул $\lambda_{\rm gr}$ сопротивление контакта оказывается равным $\rho = (2\lambda_{\rm gr}a)^{-1}$. Тогда с учетом выражения (1) можно получить $\rho \sim (F/R^2)^{-1/3}R^{-1}$. В этом случае при постоянном макроскопическом давлении имеем $k_\rho = k_R^{-1}$ и вместо закона (7) получается независимость удельной электропроводности массива от размера гранул. Закон скейлинга (7) характерен именно для чисто поверхностного механизма проводимости.

Следует подчеркнуть, что если в выражении (3) под знаком логарифма при преобразовании масштаба получится отличный от единицы множитель, то сопротивления контактов будут меняться на слагаемое, а не на множитель. Это приведет к перераспределению токов в системе и невозможности свести описание изменений в системе к преобразованиям подобия. Скейлинг будет невозможен. Тот факт, что множитель под логарифмом не появляется, обусловлен "герцевским" характером контакта гранул, который связывает a с силой сдавливания F и радиусами R и R' определенным образом и приводит к выражению (4). Так, например, если иметь дело с ситуацией, когда a по каким-либо причинам фиксировано, то уравнение (3) не приведет к скейлингу. Таким образом, возможность скейлинга при поверхностном механизме проводимости существенно привязана к герцевскому характеру контактов гранул.

3. Электропроводность регулярных упаковок. Результат (7) можно сопоставить с электропроводностями некоторых регулярных упаковок шаров, которые могут быть вычислены аналитически.

Для ряда регулярных упаковок одинаковых шаров (ПК – примитивная кубическая, ОЦК – объемноцентрированная кубическая, ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка) удельная электропроводность является шаровым тензором (величина электропроводности не зависит от направления) и характеризуется единственным скаляром, как для изотропной среды. Можно в явном виде выписать $\lambda(c_1,c_2,c_3,c_4)$, где c_n $(n=1,...,4)$ – геометрические константы для каждого типа упаковки. Если в каждом слое имеется N шаров, то количество контактов между двумя слоями вычисляется по формуле $c_1 N + O(N^{1/2})$. Площадь многогранника Вороного, построенного в плоскости слоя, определяется как $c_2 R^2$. Расстояние между плоскостями, проведенными через центры шаров соседних слоев, равно $c_3 R$. Нормальная к плоскости слоя компонента сдавливающей силы на каждом контакте равна $c_4 F$. Имеем

$$\lambda = \frac{c_1 c_3}{c_2}\frac{1}{\rho R}, \quad \rho = \frac{1}{3\pi\sigma_s}\ln\left(\frac{2}{Dp}\frac{c_4}{c_2}\right), \tag{8}$$

где p – макроскопическое давление в системе. Значения геометрических констант c_i приведены в таблице. Видно, что выражение (8) обладает тем же свойством скейлинга (7).

Значения констант регулярных упаковок

Параметр	ПК	ОЦК	ГПУ
c_1	1	4	3
c_2	4	16/3	$2\sqrt{3}$
c_3	2	$2/\sqrt{3}$	$2\sqrt{2/3}$
c_4	1	$4/\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$

4. Границы применимости теории. Чтобы оставаться в рамках задачи Герца, чье решение использовалось нами для получения результатов, следует исключить из рассмотрения напряжения в гранулированной среде, при которых деформации перестают быть малыми.

Для кварца параметр $D \approx 10^{-11}$ Па$^{-1}$ [14]. При максимально возможных механических напряжениях на контактах $F/(\pi a^2)|_{\max} \approx 2 \cdot 10^9$ Па, равных прочности кварца [14], из уравнения (1) можно получить

$$\left.\frac{a}{R}\right|_{\max} = \frac{D}{2}\left.\frac{F}{a^2}\right|_{\max} \approx 3 \cdot 10^{-2}. \tag{9}$$

Таким образом, выполненные расчеты справедливы и для больших напряжений вплоть до разрушения кварцевых гранул.

Следующее возможное ограничение связано с предположением слабого влияния адгезии (аналога поверхностного натяжения для твердых тел), т.е. выполнением соотношения для потенциальных энергий адгезии и упругой деформации $W_{\mathrm{adh}} \ll W_{\mathrm{el}}$, где [11]

$$W_{\mathrm{adh}} = \pi a^2 \alpha = \pi\alpha\left(\frac{DFR}{2}\right)^{2/3}, \tag{10}$$

$$W_{\mathrm{el}} = \frac{1}{5}\left(\frac{16 D^2 F^5}{R}\right)^{1/3}. \tag{11}$$

Здесь α – удельная поверхностная энергия (для кварца $\alpha \sim 10^{-2}$ Дж/м^2 [15]). Полагая $R \sim 10^{-3}$ м, можно оценить минимальное напряжение в рассматриваемой системе, при котором влиянием адгезии можно пренебречь:

$$\left.\frac{W_{\mathrm{adh}}}{W_{\mathrm{el}}}\right|_{\max} = \frac{5\pi\alpha}{4R}\left(\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min}\right)^{-1} \sim 0.1\,,$$

$$\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min} \sim 10^2\,\text{Па}. \tag{12}$$

Дополнительное ограничение снизу на механические напряжения в гранулированной среде связано с эффективным увеличением размера контакта за счет эффекта туннелирования носителей заряда через контакт [6–9]. Обозначим через d длину отрезка, соединяющего точки, лежащие на поверхностях соседних гранул, и перпендикулярного плоскости их контакта. При $d \sim d_{\mathrm{mol}}$ (характерное молекулярное расстояние $d_{\mathrm{mol}} \sim 1$ нм) возможно туннелирование носителей заряда, а радиус контакта эффективно увеличивается до $a + \Delta a$, где Δa удовлетворяет равенству

$$d\,(a + \Delta a) = d_{\mathrm{mol}}. \tag{13}$$

В построенной теории полагается $\Delta a/a \ll 1$. Однако это неравенство выполняется не во всех случаях. Например, $\lim_{F\to 0} a = 0$, $\lim_{F\to 0}\Delta a = \sqrt{R d_{\mathrm{mol}}}$ и $\lim_{F\to 0}\Delta a/a = \infty$, т.е. для $\Delta a \ll a$ сила сдавливания гранул должна быть достаточно велика.

Из геометрических соображений для деформированных поверхностей вблизи контакта имеем

$$d(r) = 2\left[\frac{r^2}{2R} + u_n(r) - u_n(0)\right],$$

где r – расстояние от центра контакта, u_n – нормальная к плоскости контакта деформация поверхности гранул, определяемая выражением [11]

$$u_n = \frac{2}{\pi^2 R}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^a \frac{\sqrt{a^2 - \xi^2}\,\xi\, d\xi}{\sqrt{r^2 - 2r\xi\cos\varphi + \xi^2}}\,. \tag{14}$$

При $r > a$ (нас интересуют значения $r = a + \Delta a$) интеграл (14) равен

$$u_n(r > a) = \frac{a^2}{\pi R}\left[\sqrt{\frac{r^2}{a^2} - 1} + \left(2 - \frac{r^2}{a^2}\right)\arcsin\frac{a}{r}\right]. \tag{15}$$

Также из (14) можно получить

$$u_n(0) = \frac{a^2}{R}\,. \tag{16}$$

Делая подстановку (15), (16) в (13) и принимая во внимание малость $\Delta a/a$, получаем

$$\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min} = \frac{2}{D}\left(\frac{3\pi}{16\sqrt{2}}\frac{d_{\mathrm{mol}}}{R}\right)^{3/2}\left(\left.\frac{\Delta a}{a}\right|_{\max}\right)^{-9/4}.$$

Полагая $(\Delta a/a)|_{\max} \sim 0.1$, имеем

$$\left.\frac{F}{R^2}\right|_{\min} \sim 10^3\,\text{Па}. \tag{17}$$

Это условие соответствует давлению за счет собственного веса под слоем песка толщиной менее 10 см, т.е. удовлетворяется для типичных геологических систем, и является более жестким требованием, чем условие (12).

5. Заключение. В настоящей работе установлен характер зависимости макроскопической удельной электропроводности λ гранулированных массивов, подверженных механическим нагрузкам, с поверхностным механизмом проводимости от характерного размера зерен R: $\lambda \sim 1/R$. Показано, что результат не является тривиальным: при объемной проводимости зерен λ нечувствительна к характерному размеру зерен, а при нарушении "герцевости" механических контактов и поверхностном механизме проводимости никаких свойств скейлинга не возникает.

Свойства скейлинга получены для нерегулярных упаковок зерен произвольной формы. Также вычислены электропроводности для регулярных упаковок шаровых гранул одинакового размера. Как и ожидалось, для них справедливы те же законы скейлинга.

Установлены границы применимости теории: напряжения должны быть меньше напряжения разрушения гранул, но превышать 10^3 Па (что соответствует давлению за счет собственного веса под слоем песка толщиной менее 10 см). Выполнение описанных условий вполне типично в практических ситуациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 14-01-31380 мол а).

1. G. Mavko, T. Mukerji, and J. Dvorkin, *The Rock Physics Handbook*, 2nd ed., Cambridge University Press (2009).
2. D. S. Goldobin, Eur. Phys. Lett. **95**(6), 64004 (2011).
3. J. N. Roberts and L. M. Schwartz, Phys. Rev. B **31**, 5990 (1985).
4. A. Revil and P. V. J. Glover, Geophys. Res. Lett. **25**(5), 691 (1998).
5. M. Shahidi, J. B. Hasted, and A. K. Jonscher, Nature **258**, 595 (1975).
6. И. О. Кулик, Р. И. Шехтер, ЖЭТФ **68**, 623 (1975).
7. Д. В. Аверин, К. К. Лихарев, ЖЭТФ **90**, 733 (1986).
8. В. О. Залунин, В. А. Крупенин, С. А. Васенко, А. Б. Зорин, Письма в ЖЭТФ **91**(8), 436 (2010).
9. A. S. Ioselevich, Письма в ЖЭТФ **91**(1), 43 (2010).
10. H. Hertz, J. Reine Angew. Math. **92**, 156 (1882).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости*, Наука, М. (2007), 264 с, § 9.
12. А. С. Бодрова, Н. В. Бриллиантов, А. Ю. Лоскутов, ЖЭТФ **136**(6), 1094 (2009).
13. C. H. Liu, S. R. Nagel, D. A. Schecter, S. N. Coppersmith, S. Majumdar, O. Narayan, and T. A. Witten, Science **269**, 513 (1995).
14. Дж. Кэй, Т. Лэби, *Таблицы физических и химических постоянных*, Гос. Изд. Физ.-мат. литературы (1962), с. 78.
15. А. Н. Красовский, А. Ю. Шмыков, В. Н. Филиппов, И. В. Васильева, С. В. Мякин, Н. А. Осмоловская, С. В. Борисова, В. Е. Курочкин, Научное приборостроение **19**(4), 51 (2009).