

**КОНТИНУАЛЬНАЯ ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ
ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Аннотация. В работе предложена континуальная перколяционная модель структуры тонкой пленки полимера, модифицированной углеродными нанотрубками с учетом наличия межфазного слоя. В модели полимерная матрица представлена двумерной перколяционной системой, заполненной углеродными нанотрубками – так называемыми « k -мерами» (вытянутыми прямоугольниками с аспектным отношением k), не пересекающимися между собой и имеющими проницаемые оболочки, которые характеризуют межфазные области.

Ключевые слова: математическое и компьютерное моделирование, теория перколяции, полимер, углеродные нанотрубки.

Создание композиционных наноматериалов с заданными свойствами актуально для решения множества технологических проблем в различных областях: электронике, энергетике, инженерии, медицине и т.п. Заданными свойствами нанокомпозитов можно управлять путем добавления определенных концентраций наномодификатора и различных упорядочивающих факторов. В частности, при добавлении в полимер углеродных нанотрубок можно добиться возникновения проводимости в нанокомпозите. Процесс получения таких наноматериалов весьма время- и трудо-затратный, кроме того дорогостоящий. Существует потребность теоретического исследования структуры и свойств таких материалов, в частности проведения

численных экспериментов. Целью настоящей работы является построение математической и компьютерной модели структуры тонкой пленки полимера, модифицированного углеродными нанотрубками.

Постановка задачи

Предложена континуальная перколяционная модель структуры тонкой пленки полимера, модифицированного углеродными нанотрубками, учитывающая наличие межфазного слоя. В рамках модели полимерная матрица представлена конечной двумерной системой, случайно заполненной так называемыми « k -мерами» (вытянутыми прямоугольниками с аспектным отношением k), не пересекающимися между собой. Межфазные области представлены наличием пронизаемого слоя у k -меров, где минимальная толщина этого слоя характеризуется простой химической связью $C-N$.

Предложенная модель может быть описана следующим математическим соотношением

$$M = \langle L, r, p, R\{x_i, y_i, k_i, a_{ij}\}, K, mF \rangle,$$

где L – линейный размер квадрата, r – половина ширины k -мера, p – доля площади квадрата, занимаемая k -мерами, $R\{x_i, y_i, k_i, a_{ij}\}$ – множество координат начал отрезков и углов их ориентации, $k_i = a \pm \sigma^2$ – длина k -меров, задаваемая математическим ожиданием и среднеквадратичным отклонением, K – количество испытаний, mF – величина пронизаемого слоя k -мера.

Основной задачей моделирования является определение порога перколяции – концентрации упакованных k -меров, при которой вероятность возникновения перколяционного кластера равна 0.5. Перколяционный кластер – кластер, соединяющий две противоположные стороны системы. Порог перколяции соответствует критической концентрации углеродных нанотрубок в полимере, при которой наноматериал меняет свои свойства, в частности становится электропроводящим.

Методы моделирования

Моделирование структуры тонкой пленки полимера проводилось методами Монте-Карло [1]. Для генерации псевдослучайных чисел использован алгоритм «Вихрь Мерсенна» [2]. Углы и координаты начала k -меров подчиняются равномерному закону распределения, а длины k -меров – нормальному закону распределения. Для достижения нормального распределения значений длин k -меров используется преобразование Бокса-Мюллера [3]. При моделировании были применены периодические граничные условия.

Для модели разработан ряд алгоритмов, которые реализованы в виде программы на языке программирования C++, в частности алгоритм равномерного распределения k -меров на двумерном пространстве [4]. Распределение k -меров по кластерам реализовано методом поиска в глубину [5].

Для поиска перколяционных кластеров создаются два массива по двум направлениям (оси x и оси y), в которые записываются k -меры, где координаты хотя бы одной крайней точки меньше или равны значения mF , т.е. k -меры, лежащие на границе квадрата, подозрительные на попадание в перколяционный кластер. Поиск осуществлялся по следующему алгоритму:

1. Если не конец массива k -меров, переход к пункту 2, иначе переход к пункту 5.
2. Запуск процедуры *DFS* от k_i -мера.
3. Если координаты хотя бы одной крайней точки k_i -мера больше или равны значения $L-mF$, количество перколяционных кластеров увеличивается на единицу, переход к пункту 1, иначе переход к пункту 4.
4. Если k_j -мер является смежным с k_i -мером, согласно матрице m , переход к пункту 2, иначе переход к пункту 1.
5. Конец алгоритма.

Пример перколяционной структуры линейных k -меров с учетом пронизываемого слоя представлен на рис.1.

Для каждого набора входных параметров проводится ряд испытаний, результатом которых является вероятность возникновения перколяционного кластера для заданной концентрации. Полученная зависимость аппроксимируется функцией вида

$$P(p) = (1 + \exp(-(p - p_c(L))\alpha))^{-1},$$

p_c – значение порога перколяции для заданных входных данных модели – квадратной плоскости конечного размера L . Для определения порога перколяции для случая бесконечной системы проводится с помощью скейлинга и данная методика определения порога перколяции подробно описана в [6].



Рис. 1. Распределение k -меров на квадрате с $L = 1000$, $a = 100$, $\sigma^2 = 10$, $p = 0.05$, $mF = 8$.

Результаты и обсуждение

Моделирование проводилось для следующих входных данных: $L = 1000$; $a = 100$; $\sigma^2 = 10$; $r = 1$; $mF = 1r, 2r, \dots, 15r$; $K = 100$. Результаты моделирования представлены на рисунке 2 (значения порога перколяции при разных значениях толщины проникаемого слоя k -мера). Получена зависимость порога перколяции k -меров на плоскости от толщины проникаемого слоя, которая может быть аппроксимирована функцией вида

$$p_c(mF) = A_1 \exp(-mF) + A_2 \exp\left(-\frac{mF}{6}\right) + b,$$

где $A_1 = 0.282 \pm 0.002$, $A_2 = 0.098 \pm 0.001$, $b = 0.019 \pm 0.001$.

Из аппроксимирующей функции можно предположить, что порог перколяции при проницаемом слое, равном нулю, для $L = 1000$ будет $p_c(0) = 0.399 \pm 0.002$.

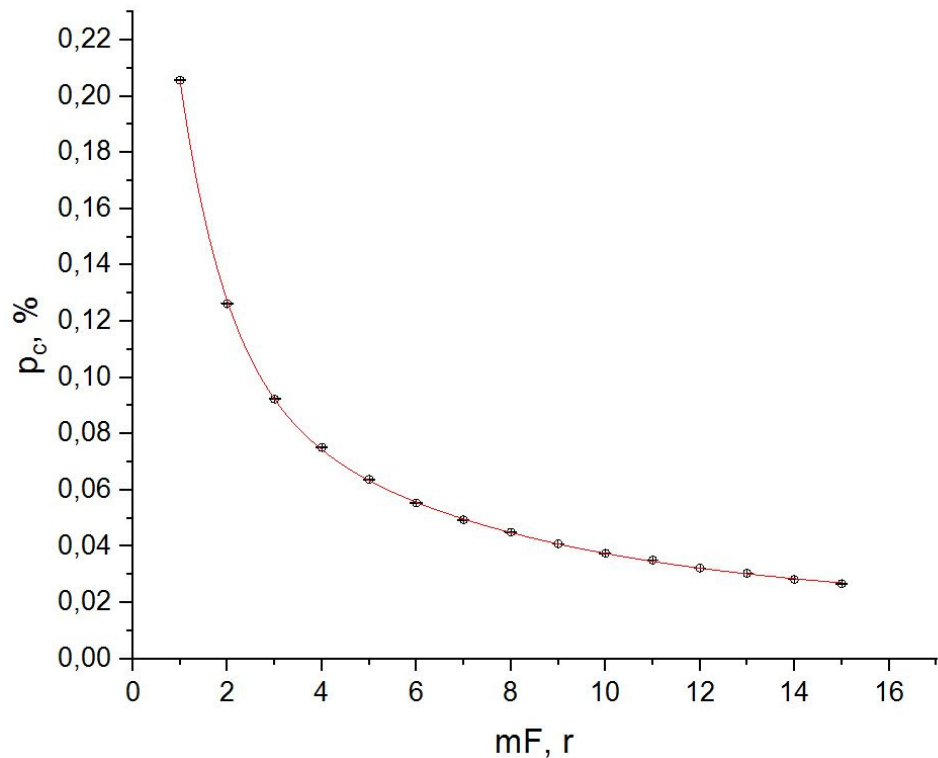


Рис. 2. Зависимость порога перколяции p_c от толщины проницаемого слоя k -мера mF при $L = 1000$

Авторами предполагается определение порога перколяции при L большего размера для определения порога перколяции на случай бесконечной системы, выявления его зависимости от толщины проницаемого слоя.

Данная модель может быть использована для изучения структуры тонкой пленки полимера, модифицированной углеродными нанотрубками, с наличием межфазного слоя. Авторами предполагается дальнейшая оценка толщины межфазного слоя в нанокомпозите при сопоставлении результатов компьютерного моделирования и натуральных экспериментов других авторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/793 и гранта РФФИ (№ 17-41-590649).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metropolis, N., Ulam, S. The Monte Carlo Method // Journal of the American Statistical Association. 1949. V.44, №247. P. 335-341.
2. Matsumoto M., Nishimura T. Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator // ACM Trans. on Modeling and Computer Simulations. 1998. V.8, № 1. P. 3-30.
3. Гельгор А. Л. Методы моделирования случайных величин и случайных процессов. СПб.: Издательство политехнического университета. 2012. С. 217.
4. Романова М.П., Бузмакова М.М. Алгоритм диспергирования углеродных нанотрубок в тонкой пленке полимера статья // Математическое моделирование в естественных науках: материалы XXVII Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов. Пермь. 2018. С. 260-264.
5. Кормен Т., Лейзерсон Ч., Ривест Р. Глава 22. Элементарные алгоритмы для работы с графами // Алгоритмы: построение и анализ (второе издание). М.: «Вильямс», 2005. С. 622-632.
6. Бузмакова М.М. Компьютерное моделирование континуальной перколяции сфер и эллипсоидов с проницаемыми оболочками // диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук 05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. Астрахань, 2013. С. 168.