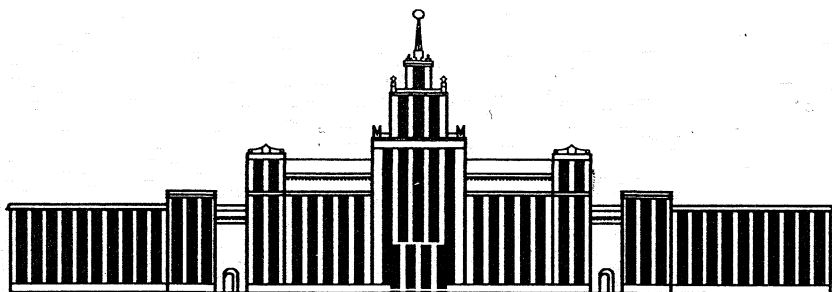

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

620.22(07)

C587

С.А. Созыкин, А.Г. Воронцов, Г.П. Вяткин

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
НАНОКОМПОЗИТОВ**

Учебное пособие

Челябинск

2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра общей и теоретической физики

620.22(07)
С587

С.А. Созыкин, А.Г. Воронцов, Г.П. Вяткин

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2015

УДК 620.22-419.8-022.53(075.8) + 538.9(075.8)
С587

*Одобрено
учебно-методической комиссией
физического факультета*

*Рецензенты:
Б.Р. Гельчинский, Л.А. Песин*

Созыкин, С.А.

С587 Компьютерное моделирование нанокompозитов: учебное пособие / С.А. Созыкин, А.Г. Воронцов, Г.П. Вяткин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – 67 с.

В учебном пособии рассмотрены методы моделирования электрических свойств композитных материалов, состоящих из слабо проводящей среды, наполненной углеродными нанотрубками. Рассмотрены два подхода: получение эффективных свойств среды на основе комбинации уравнений электропроводности для микроскопического и макроскопического масштабов, а также изучение проводимости на основе теории перколяции. Описание снабжено фрагментами кода программ, позволяющих осуществить вычисления по указанным алгоритмам, а также заданиями для самостоятельного численного исследования свойств нанокompозитов в рамках описанных моделей.

Пособие предназначено для магистров направления «Прикладные математика и физика», кроме этого оно будет полезно всем студентам, интересующимся компьютерными методами моделирования материалов.

УДК 620.22-419.8-022.53(075.8) + 538.9(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2015

Введение

Данное учебное пособие разработано в соответствии ФГОС ВО по направлению подготовки 03.04.01 «Прикладная математика и физика» (уровень магистратуры). Целью представленного пособия является формирование у магистрантов ряда общекультурных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций, соответствующих научно-исследовательской деятельности:

- способности к абстрактному мышлению, анализу, синтезу (ОК-1);
- готовности к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала (ОК-3);
- способности использовать на практике углубленные фундаментальные знания, полученные в области естественных и гуманитарных наук, и владением научным мировоззрением (ОПК-3);
- способности применять современные методы анализа, обработки и представления информации в сфере профессиональной деятельности (ОПК-5);
- способности осуществлять научный поиск и разработку новых перспективных подходов и методов к решению профессиональных задач, способностью к профессиональному росту (ОПК-6);
- способности самостоятельно и (или) в составе исследовательской группы разрабатывать, исследовать и применять математические модели для качественного и количественного описания явлений и процессов и (или) разработки новых технических средств (ПК-1);
- способности ставить, формализовать и решать задачи, умением системно анализировать научные проблемы, генерировать новые идеи и создавать новое знание (ПК-2);

- способности применять на практике умения и навыки в организации исследовательских и проектных работ, способностью самостоятельно организовывать и проводить научные исследования и внедрять их результаты в качестве члена или руководителя малого коллектива (ПК-3).

Пособие предназначено для изучения методов моделирования электрических свойств композитных материалов, состоящих из слабо проводящей среды, наполненной углеродными нанотрубками. Рассмотрены два подхода: получение эффективных свойств среды на основе комбинации уравнений электропроводности для микроскопического и макроскопического масштабов, а также изучение проводимости на основе теории перколяции. Для работы с материалом студент должен владеть основами теории вероятности, интегрального, дифференциального и тензорного исчисления, основами программирования и использования ЭВМ в научной деятельности.

Первая часть пособия посвящена описанию структурных, транспортных и энергетических свойств отдельных нанотрубок, которые позволяют считать нанотрубки уникальными объектами.

Во второй части рассматривается теория перколяции (протекания), позволяющая оценить параметры проводимости ансамбля нанотрубок, находящихся в слабо проводящем полимере. После краткого теоретического введения, снабженного ссылками на дополнительные литературные источники, приводятся алгоритмы и фрагменты кода программ, позволяющих осуществить вычисления по указанным алгоритмам. В конце разделов даны задания для выполнения самостоятельного численного исследования свойств нанокompозитов в рамках описанных моделей. Подобраны разноплановые задания, которые обладают разным уровнем сложности и разной направленностью: изучение физических закономерностей на известных алгоритмах и разработка оригинальных алгоритмов, оптимизированных под определенный класс задач.

В третьей части рассмотрен способ построения модели эффективной среды на основе двухмасштабного подхода. На микроуровне система представляется набором проводящих цилиндров нанотрубок, размещенных в среде. Оказывается, что совокупность микроскопических фрагментов системы с учетом

их случайного положения можно описать уравнениями эффективной среды, параметры которой подлежат определению. Теоретические выкладки чередуются с описанием алгоритмов и фрагментов кода, что позволяет детально разобраться со способом вычислений. В конце главы приведен ряд заданий, позволяющих овладеть описанной методикой, а также более сложные задания по проведению небольшого исследования.

Преподавателям рекомендуется кратко ознакомить студентов с теоретической частью и ответить на возникшие вопросы, затем дать студентам несколько заданий для практической работы с постепенным увеличением их сложности. Разный уровень заданий позволяет индивидуально подобрать их в соответствии с уровнем подготовки студента.

Данное пособие относится к курсу «Физика наноразмерных систем» в рамках вариативной части основной образовательной программы по направлению 03.04.01 «Прикладные математика и физика». На курс отводится 3 зачётные единицы.

Глава 1

Углеродные нанотрубки и содержащие их композиты

§ 1. Углеродные нанотрубки

Элементарный углерод в sp^2 гибридизации может образовывать различные удивительные структуры, одной из которых являются углеродные нанотрубки (УНТ) – протяженные каркасные структуры из атомов углерода. Они были открыты в 1952 году советскими учеными [1]. УНТ обладают уникальными механическими и электрическими свойствами, которые активно изучаются с момента открытия Ииджимой метода устойчивого синтеза трубок [2] в 1991 году.

УНТ могут содержать различное число углеродных слоев. Если это число больше одного, нанотрубку называют многостенной (МУНТ), в противном случае – одностенной (ОУНТ). Часто ОУНТ представляют как свернутый в цилиндр графен. Эта модель описывает только геометрическое строение УНТ и не имеет ничего общего с процессом их образования. Наиболее просто структуру ОУНТ можно описать с помощью вектора \vec{C} , соединяющего две тождественные точки на первичном листе графена: цилиндр получается при сворачивании графена таким образом, чтобы начало и конец этого вектора совместились. Вектор \vec{C} можно представить линейной комбинацией векторов трансляции \vec{a}_1 и \vec{a}_2 элементарной ячейки графена, состоящей из двух атомов (А и В) (см. рис. 1.1):

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2,$$

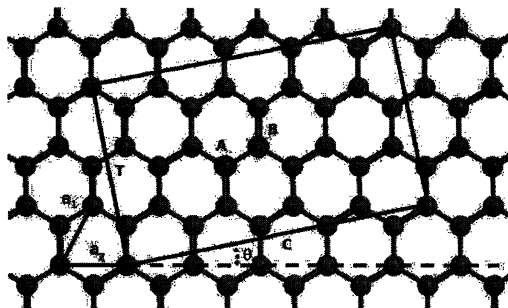


Рис. 1.1. Построение элементарной ячейки нанотрубок и векторов трансляции графенового листа

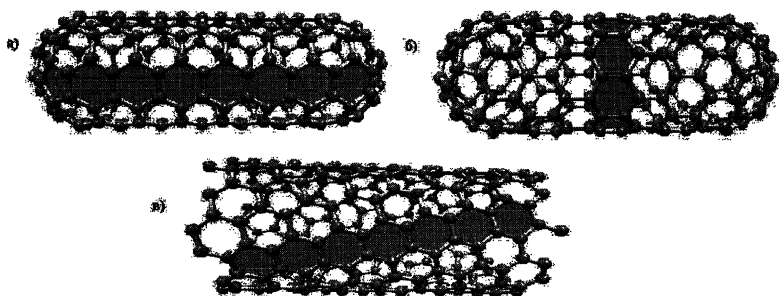


Рис. 1.2. Структура нанотрубок: а) кресловидная (5,5); б) зигзаговидная (9,0); в) хиральная (10,4)

где целые числа n и m – так называемые индексы хиральности. Соответствующую нанотрубку обозначают (n, m) . При $m = 0$ получаются зигзаговидные ОУНТ, а при $n = m$ – кресловидные (рис. 1.2 а и б). Зигзаговидные и кресловидные УНТ отличаются от остальных нанотрубок, называемых хиральными (рис. 1.2 в) наличием зеркальной симметрии. Угол θ называют хиральным углом. Легко заметить, что для зигзаговидных нанотрубок $\theta = 0$, а для кресловидных $\theta = 30^\circ$.

Модуль вектора \vec{C} равен $0,246\sqrt{n^2 + nm + m^2}$ нм, и, следовательно, диаметр углеродного каркаса УНТ (связи С–С образуют замкнутую ломаную линию в сечении нанотрубки) приблизительно можно задать выражением

$$d = \frac{0,246\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}.$$

Для определения длины элементарной ячейки вдоль оси нанотрубки нужно провести прямую линию через начало вектора \vec{C} перпендикулярно к нему (рис.1.1). Эта линия продолжается до пересечения с узлом графенового листа. Длина элементарной ячейки в направлении оси нанотрубки равна величине вектора \vec{T} . Если $n - m \neq 3rd_H$, где r – некоторое целое число, а d_H – наибольший общий делитель n и m , то $T = \sqrt{3}C/d_H$. Если же $n - m = 3rd_H$, тогда $T = C/\sqrt{3}d_H$. Число атомов на элементарную ячейку равно $2N$, где N определяется соотношениями:

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/d_H, \text{ если } n - m \neq 3rd_H,$$

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/3d_H, \text{ если } n - m = 3rd_H.$$

Число атомов N в элементарной ячейке может быть очень большим. Например, для нанотрубки (80,67), которая имеет диаметр примерно 10 нм, длина элементарной ячейки составляет 54,3 нм, и такая элементарная ячейка содержит 64996 атомов.

✓Задание 1

1. Докажите, что модуль вектора \vec{C} равен $C = 0,246\sqrt{n^2 + nm + m^2}$ нм.
2. Перечислите нанотрубки, элементарная ячейка которых содержит меньше 150 атомов. Какова среди них доля хиральных нанотрубок?

Несмотря на сложность экспериментального изучения свойств нанотрубок, в последние годы были достигнуты существенные успехи в этой области. Ковалентные связи делают УНТ очень устойчивыми к механическим воздействиям. В работе [3] сообщается о результатах экспериментов по определению модуля Юнга и предела прочности однослойных углеродных нанотрубок, минимальный диаметр которых составлял примерно 0,9 нм. В упомянутом эксперименте концы однослойной углеродной нанотрубки были прикреплены к пьезоэлементам, которые обеспечивали растяжение образца. Значение модуля Юнга оказалось равным 950 ± 130 ГПа, разрыв нанотрубки происходил при относительном удлинении 28%, а предел прочности составил 25 ± 1 ГПа. В настоящее время материалы с большим модулем Юнга неизвестны.

От способа «сворачивания» графена в цилиндр, то есть от индексов n и m зависят электрические свойства УНТ. Если разность $n - m$ кратна трем,

нанотрубка обладает металлическим типом проводимости. В противном случае — полупроводниковым.

Опыт показывает, что углеродные нанотрубки с металлическим типом проводимости могут демонстрировать квантованную проводимость электронов. Это означает, что электрический ток через УНТ при малых напряжениях не зависит от напряжения. При увеличении напряжения ток меняется скачком. Первое экспериментальное подтверждение этого явления было приведено в работе [4].

Сопротивление УНТ с металлическим типом проводимости сопоставимо с проводимостью меди. Однако, нанотрубки могут выдерживать существенно большие плотности тока — до 10^{14} А/м². Высокочистые проводники разрушаются из-за джоулева нагрева при плотности тока 10^{10} А/м². Эта особенность подсказывает возможность использования УНТ с металлическим типом проводимости в качестве проводящих соединений в интегральных микросхемах [5].

В 1999 было обнаружено [6], что теплопроводность нанотрубок почти линейно увеличивается с температурой в диапазоне от 7 до 350 К. Теплопроводность одного пучка однослойных углеродных нанотрубок диаметром примерно 1,4 нм при комнатной температуре варьируется в диапазоне от 1800 до 6000 Вт/мК. Для сравнения, теплопроводность меди составляет всего 400 Вт/мК.

§ 2. Композитные материалы

Что общего между железобетоном, авиационной фанерой и стеклопластиком? Эти известные материалы появились в разное время, у каждого из них свои характеристики, и своя область применения. Объединяет эти твердые конструкции одно — все они относятся к особому виду соединений: композитам — необычным материалам, без которых невозможно представить окружающий мир. Композитный материал получается при объединении двух или более материалов, как правило, имеющих очень разные свойства. Эти два материала наделяют композит уникальными свойствами. Тем не менее, в рам-

ках композита можно легко отличить различные материалы друг от друга, они не растворяются и не смешиваются друг с другом.

Стекловолокно было первым современным композитным материалом. Оно широко используется для корпусов лодок, спортивного оборудования, строительных панелей и многих кузовов автомобилей. Матрицей служит пластик, а включения стекла имеют форму тонких нитей. Само по себе стекло очень прочное, но хрупкое. Стеклообразные включения путем перераспределения нагрузки улучшают свойства композита. Некоторые композиты в настоящее время сделаны на основе углеродных волокон, а не стекла. Эти материалы легче и прочнее, чем стекловолокно, но более дороги в производстве. Они используются в авиационных конструкциях и дорогостоящем спортивном оборудовании. Углеродные нанотрубки также успешно используются для производства новых композитов. Они еще легче и прочнее, чем композиты с обычными углеродными волокнами.

Широко используемый способ получения полимерных композитов с углеродными нанотрубками состоит в смешивании полимеров с диспергированными в растворе нанотрубками с последующим выпариванием растворителей. Нанотрубки часто предварительно обрабатывают для улучшения растворимости. Обработка кислотой позволяет получать стабильные водные растворы МУНТ. Например, композит поливинилового спирта с УНТ может быть получен простым смешиванием водного раствора УНТ с водным раствором полимера.

Применение подхода, основанного на смешивании растворов, ограничено полимерами, которые хорошо растворяются в традиционно используемых растворителях. Альтернативой является использование термопластичных полимеров (полимеры, которые смягчаются и плавятся при нагревании) и методов обработки расплава. Смешивание посредством сдвига может применяться для получения гомогенного распределения нанотрубок по объему и экструзии для получения ориентированных нанотрубок или для изготовления артефактов в требуемой форме посредством литья под давлением.

Альтернативный способ получения полимерных композитов с нанотрубками заключается в том, чтобы использовать мономер, а не полимера в каче-

стве исходного материала, с последующей полимеризацией. Этот метод был использован для того, чтобы подготовить композит полианилина с МУНТ.

Для более подробного изучения способов предварительной обработки нанотрубок и методик получения композитов с УНТ можно обратиться к обзору [7].

§ 3. Электропроводность нанокompозитов и перколяция

Углеродные нанотрубки обладают большой проводимостью при сравнительно малых размерах. Добавление их в непроводящий материал приводит к повышению проводимости. Причем проводимость меняется скачком при такой концентрации, когда трубки начинают пересекаться и образуют проводящий (перколирующий) кластер в объеме материала.

Явление перколяции («percolation») или протекания характерно для системы, состоящей из двух компонентов, обладающих качественно разными свойствами и смешанными случайным образом. При случайном внедрении одного компонента в объем другого свойства системы сначала меняются постепенно с изменением концентрации, однако при достижении определенного порога (порога перколяции) происходит резкая смена свойств от свойств основного компонента к свойствам примесного. Такие явления распространены в природе и для них применяется общее название «геометрический фазовый переход». Свойства материала, которые меняются при таком переходе, могут быть крайне разнообразны. В первую очередь — это транспортные свойства (электро и теплопроводность, пористость, способность к пропусканию жидкости и т.д.), а также «структурно чувствительные» свойства, которые обусловлены коллективными эффектами (магнетизм, критические явления жидкость-пар, и т.д.). Перколяционный переход обусловлен образованием связанной структуры примесного компонента в объеме основного. Важно подчеркнуть случайный характер внедрения и малость отдельных элементов

примеси для того, чтобы результаты изучения подобных систем были воспроизводимы, т.е. имели статистическую достоверность.

Явление перколяции определяется рядом факторов. Сюда относятся свойства основного компонента, в первую очередь — эффективная размерность пространства или эффективный геометрический фактор, определяющий возможность объединения элементов примеси. Кроме этого важную роль играет структура примеси, т.е. геометрическая форма ее фрагментов (нити, сферы, плоскости и т.д.) и порядок их размещения.

Известно, что опытные значения электропроводности нанокомпозитов эпоксидной смолы с углеродными нанотрубками выявили две уникальные особенности. Первая особенность состоит в том, что предел протекания часто наблюдается ниже, чем это предсказывается контактной теорией протекания. Вторая особенность состоит в том, что этот предел протекания зачастую предшествует дополнительным эффектам, похожим на эффект протекания. Обе эти особенности представлены на экспериментально полученных кривых, взятых из литературы (см. рис. 1.3). Четыре набора экспериментальных результатов на этом рисунке соответствуют опытным данным, полученным для диспергированных ультразвуком многостенных УНТ в эпоксидной смоле [8], для одностенных углеродных нанотрубок, диспергированных в эпоксидной матрице при помощи трехвалковой мельницы [9], для многостенных УНТ, диспергированных в растворе метанола и гомогенизированных в эпоксидной матрице [10], для многостенных нанотрубок, диспергированных в эпоксидной смоле [11].

Из рисунка 1.3 видно, что все наборы данных, достигают протекания ниже нижнего значения диапазона геометрического (контактного) предела протекания, полученного с помощью компьютерных моделей и отвечающего объемной доле 0,7 %. В трех наборах данных окончательное протекание достигается при объемных долях, меньших чем нижняя граница (0,08 %) аналитической оценки объемной доли, необходимой для формирования проводящей сети. Следует особо отметить, что набор данных 1 показывает первоначальный предел протекания при объемной доле 0,02 % с увеличением проводимости почти на шесть порядков, затем следует короткое плато и, наконец,

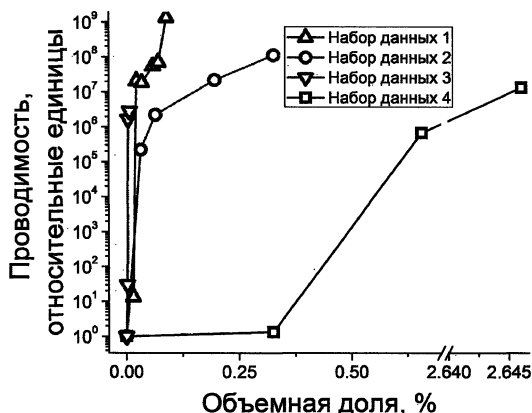


Рис. 1.3. Обзор экспериментально измеренных значений электропроводности нанокompозитов эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок, демонстрирующий 2 докритических поведения предела протекания

второй переход протекания при объемной доле 0,075 % с дополнительным возрастанием проводимости на 3 порядка.

Увеличение проводимости на девять порядков не удивительно, так как это только часть диапазона изменения электропроводности композитов из металлических углеродных нанотрубок, составляющего 13 и более порядков: проводимость УНТ по различным оценкам лежит в диапазоне от $1,5 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^7$ См/м, а для полимеров она составляет величину порядка 10^{-10} См/м. Однако при идеальном диспергировании (равномерно распределены по объему) нанотрубки находятся далеко друг от друга. Например, объемная доля 0,02 % соответствует идеальному разделению «бесконечно длинных» УНТ на 118 нм (~ 110 нм для УНТ длиной 1 мкм), объемная доля 0,075 % соответствует идеальному разделению УНТ на 60 нм ($\sim 58,6$ нм для той же длины УНТ). Эти расстояния могут показаться незначительными, однако длины свободного пробега электронов в полианилине, который считается проводящим полимером, находятся в диапазоне от 0,1 до 10 нм. Таким образом, для непроводящих полимеров эти расстояния велики по сравнению с длиной свободного пробега электронов, так что полимера, скорее всего, достаточно для изоляции УНТ при идеальном диспергировании.

Глава 2

Использование метода Монте-Карло для изучения перколяционных переходов

§ 1. Математические основы теории перколяции

Теория перколяции — это математическая теория, описывающая возникновение бесконечных связанных структур (кластеров), состоящих из отдельных элементов. Теория перколяции дает способ предсказания точки перколяционного перехода и некоторых свойств системы вблизи нее. Теория перколяции важна именно в окрестности перехода, т.к. для описания свойств системы вдали от него оказывается достаточным использование аппроксимации эффективной среды — среды с плавно меняющимися свойствами.

В простейших моделях для изучения перколяции среда представляется в виде дискретной решетки у которой возможно два типа узлов: открытые (проводящие) и закрытые (непроводящие). Можно выборочно случайным образом открывать узлы решетки, считая долю открытых узлов основным независимым параметром. В случае случайного выбора узлов этот параметр равен вероятности p того, что некоторый узел является открытым.

В теории перколяции рассматривают кластеры — связанные фрагменты примесного компонента, которые обеспечивают изменение свойств. Два открытых узла A и B полагают принадлежащими одному кластеру, если их можно соединить непрерывной цепочкой соседних открытых узлов. Это соответствует физическому условию протекания из узла A в узел B . Когда

все узлы закрыты, решетка является моделью изолятора. Когда они все открыты и по проводящим связям через открытые узлы может идти ток, то решетка моделирует металл. При каком-то критическом значении произойдет перколяционный переход, т.е. появляется / исчезает путь, проходящий через всю систему, что сделает систему проводящей / непроводящей. Порогом протекания p_c называется доля открытых узлов, при которой происходит перколяционный переход. Совокупность элементов, по которым происходит протекание, называется перколяционным (стягивающим) кластером. Будучи по своей природе связным случайным графом, в зависимости от конкретной реализации он может иметь различную форму.

В конечной системе, ввиду случайного характера переключений состояний элементов среды, чётко определенного порога (размера перколяционного кластера) не существует, а имеется так называемая критическая область значений, в которую попадают значения порога перколяции, полученные в результате различных случайных реализаций. С увеличением размеров системы область сужается в точку.

Перколяция может наблюдаться как в решетках, так и других геометрических конструкциях, в том числе непрерывных, состоящих из большого числа подобных элементов или непрерывных областей, которые могут находиться в одном из двух состояний. В случае нанокompозита проводящие области — это нанотрубки, а непроводящие — матрица диэлектрика.

1.1. Аналитическая теория перколяции

Введем некоторые обозначения [12, 13].

- N — число узлов решетки. Будем считать, что $N \rightarrow \infty$. Особенности изучения перколяции на решетках конечного размера даны далее.
- N_s — число кластеров, содержащих s узлов.
- $n_s = N_s/N$ — распределение кластеров по размерам (нормировка на полное число узлов). При неизменной топологии решетки указанное число является только функцией вероятности $n_s(p)$.
- $N_{cl} = N \sum_s n_s$ — полное число кластеров.

- $s * n_s$ – вероятность того, что узел принадлежит кластеру размера s .
Данная вероятность удовлетворяет условию нормировки: $\sum_{s=1}^{s<\infty} s * n_s = p$
для $p < p_c$ и $P + \sum_{s=1}^{s<\infty} s * n_s = p$ для $p > p_c$, где P – мощность связывающего кластера, которая определена ниже.
- $w_s = \frac{s * n_s(p)}{\sum_s n_s(p)}$ – вероятность того, что случайно выбранный занятый узел принадлежит кластеру размера s .
- $S = \sum_s s * w_s = \frac{\sum_s s^2 * n_s}{\sum_s s * n_s}$ – средний размер кластера.
- $P = \frac{N_\infty}{N}$ – вероятность того, что случайным образом выбранный узел принадлежит стягивающему кластеру. Эта величина определяет мощность проводящей сетки, она равна 0 для $p < p_c$.
- $P_\infty = P/p = \frac{N_\infty}{N_{occupied}}$ – вероятность того, что случайным образом выбранный занятый узел принадлежит стягивающему кластеру. Данная величина стремится к 1 при $p \rightarrow 1$.
- $\vec{r}_0 = \sum_{i=1}^s \frac{\vec{r}_i}{s}$ – положение центра масс кластера размера s .
- $R_s = \sqrt{\sum_{i=1}^s \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_0|^2}{s}} = \sqrt{0.5 \sum_{i,j} \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2}{s}}$ – радиус гирации кластера размера s .
- $\xi = \sqrt{\frac{2 \sum_s R_s^2 s^2 n_s}{\sum_s s^2 n_s}}$ – корреляционная длина. Это усреднённое расстояние между узлами, принадлежащими одному кластеру.
- $g(r)$ – корреляционная функция (или функция связности). Это вероятность того, что узел, находящийся на расстоянии r от открытого узла принадлежит тому же кластеру. Для $p < p_c$ выполняется условие нормировки: $\sum_r g(r) = S$.

Для кластеров конечного размера эта функция экспоненциально убывает с расстоянием: $g(r) = \exp(-\frac{r}{\xi})$, где корреляционная длина может быть выражена через корреляционную функцию: $\xi = \sqrt{\frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)}}$.

При рассмотрении системы вблизи порога перколяции удается установить универсальное соотношение масштабной инвариантности [12]:

$$n_s(p) = q_1 s^\tau f(q_2 (p - p_c) s^\sigma), \quad (2.1)$$

где показатели степени τ , σ и масштабная функция f зависят от размерности пространства и не зависят от типа решетки, а коэффициенты пропорциональности q_1 , q_2 , и порог перколяции p_c зависят от особенностей решетки.

Отсюда получаются соотношения для поведения различных величин вблизи порога перколяции:

- $N_d \propto |p - p_c|^{2-\alpha}$;
- $P \propto (p - p_c)^\beta$, для $p > p_c$;
- $S \propto |p - p_c|^{-\gamma}$;
- $\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}$.

Показатели степени, которые называют «критические индексы» связаны соотношениями: $d * \nu = 2 - \alpha = (\tau - 1)/\sigma$; $\beta = (\tau - 2)/\sigma$; $\gamma = -(\tau - 3)/\sigma$, где d – размерность пространства. Для правильного вида зависимостей коэффициент τ должен удовлетворять соотношению: $2 < \tau < 3$.

1.2. Перколяция в конечных моделях

К сожалению, существует всего несколько перколяционных моделей, которые могут быть описаны аналитически. Это модель одномерной перколяции, несколько моделей двумерной перколяции на простых геометрических решетках, модель на дереве Келли (дерево, из каждого узла которого выходит одинаковое количество ребер) [12]. Все остальные модели рассматриваются только численно. Для изучения перколяции на численных моделях приходится ограничиваться моделями конечного размера. В этом разделе кратко рассмотрим методику применения результатов, полученных для моделей конечного размера, к теории перколяции.

Пусть некоторая величина X имеет критический индекс χ , т.е. в системе с размером большим длины корреляции $L > \xi$ вблизи порога перколяции она изменяется как $|p - p_c|^{\chi}$. Тогда можно ожидать, что выполняется общий закон масштабной инвариантности

$$X(L, \xi) = \xi^{\chi/\nu} x_1(L/\xi) \propto \begin{cases} \xi^{\chi/\nu}, & L \ll \xi \\ L^{\chi/\nu}, & L \gg \xi \end{cases}. \quad (2.2)$$

Изучая X как функцию размера системы L при p_c можно найти значение показателя χ/ν . Часто такой метод оказывается точнее, чем независимое определение χ и ν методом Монте-Карло. Данный подход можно использовать для точного определения порога перколяции, т.к. порог перколяции p_{av} , найденный для системы конечного размера, приближается к истинному по закону:

$$p_{av} - p_c \propto L^{-1/\nu}. \quad (2.3)$$

В некоторых случаях для пространства двух измерений коэффициент пропорциональности может оказаться нулевым и тогда p_{av} сходится к p_c быстрее [12]. При помощи выражения 2.3 можно определить критический показатель. Для этого изображают зависимости p_{av} от $L^{-1/\nu}$ для разных пробных значений ν и выбирают зависимость, более всего похожую на прямую для больших L . Если данных много, то при помощи программы подбора также можно найти p_c и другие индексы.

Для практического применения оказывается полезным изучение не только среднего значения порога перколяции, полученного для моделей конечного размера, но дисперсии полученного ряда оценок $\Delta^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2$. Ширина распределения уменьшается с увеличением размера системы по закону:

$$\Delta \propto L^{-1/\nu}. \quad (2.4)$$

Поэтому если не удаётся получить большой набор данных и показатели не известны, то для нахождения порога перколяции можно использовать соотношение, полученное из 2.3 и 2.4:

$$p_{av} - p_c \propto \Delta. \quad (2.5)$$

Для его использования строим график зависимости p_{av} от ширины Δ и экстраполируем его к $\Delta = 0$.

§ 2. Базовые алгоритмы метода Монте-Карло

Для проведения численного моделирования нанокompозита необходимо определиться с характерными размерами модели и основными расстояния-

ми. Для моделирования набора элементов необходимо, чтобы элементы были малы в сравнении с модельной ячейкой. В нашем случае модельная ячейка представляет собой параллелепипед, расположенный вдоль координатных осей, с размером $A \times B \times C$. В эту ячейку помещаются нанотрубки существенно меньших размеров и анализируются свойства полученной системы. Процедуру случайного помещения предметов в модельную ячейку часто называют «набрасыванием».

2.1. Случайное набрасывание предметов

При случайном набрасывании необходимо многократно задавать случайное положение какой либо точки у каждого предмета, а также придавать предметам случайную ориентацию относительно указанных точек.

Декартовы координаты точки со случайным положением в параллелепипеде $A \times B \times C$ определяются по известным формулам:

$$\vec{r}_0 = (A \cdot \text{random}(); B \cdot \text{random}(); C \cdot \text{random}()), \quad (2.6)$$

где $\text{random}()$ – случайная величина, равномерно распределенная на интервале $[0,1]$.

Для задания случайного направления используется полярная система координат. Чтобы обеспечить равномерное распределение точек на сфере, координатные углы должны иметь следующее распределение [14]:

$$\cos(\theta) = 2 \cdot \text{random}() - 1, \quad (2.7)$$

$$\phi = 2\pi \cdot \text{random}(). \quad (2.8)$$

Декартовы координаты единичного вектора со случайным направлением равны

$$\vec{r} = (\sin(\theta) \cdot \cos(\phi); \sin(\theta) \cdot \sin(\phi); \cos(\theta)). \quad (2.9)$$

В случае прямой нанотрубки длины l положение каждой ее точки определяется выражением: $\vec{r}_0 + s \cdot l \cdot \vec{r}$, где \vec{r}_0 – точка начала и \vec{r} – направление, а параметр s изменяется от 0 до единицы: $0 < s < 1$.

Для задания случайного положения объектов более сложной, но определенной формы можно воспользоваться поворотами. Один из возможных способов заключается в том, что используется фиксированный объект, который поворачивается на случайный угол вокруг оси OX , затем вокруг оси OY , и оси OZ . Окончательно повернутый объект смещается на случайный вектор, лежащий в пределах моделируемой ячейки.

Мы использовали согнутую трубку, лежащую в плоскости XY , одно из плеч которой направлено вдоль оси OX . На рисунке 2.1 начальное положение плеч нанотрубки обозначено индексами 0-0. Первым поворотом вокруг оси OX второе плечо нанотрубки приобретает случайную ориентацию относительно оси первого (положение 1-1 на рис. 2.1). Вторым и третьим поворотами первое плечо приобретает случайное направление в пространстве. Конечное положение нанотрубки обозначено индексами 3-3. Стоит обратить внимание, что угол поворота 1 имеет равномерное распределение $0..2\pi$, а углы поворотов 2 и 3 определяются формулами 2.7, задающими случайное направление в пространстве.

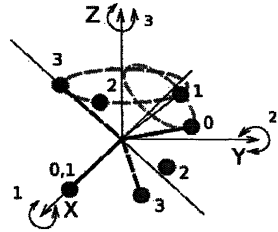


Рис. 2.1. Последовательность поворотов для задания случайного положения объекта. Пояснения в тексте

2.2. Определение расстояния

По определению, расстояние d между двумя объектами произвольной формы — это минимальная длина отрезка, соединяющего точки двух фигур. Проще всего задача определения расстояния решается в случае точек с известными координатами (x_1, y_1, z_1) , (x_2, y_2, z_2) :

$$d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

и в случае шаров с центрами в этих точках и радиусами r_1 и r_2 :

$$d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} - r_1 - r_2$$

Для двух прямых, определяемых формулами $L_1(s) = \vec{r}_1 + s \cdot \vec{\tau}_1$ и $L_2(t) = \vec{r}_2 + t \cdot \vec{\tau}_2$ задача имеет эффективное решение через средства аналитической геометрии. Сначала строится вектор перпендикулярный обеим прямым ($\vec{p} = [\vec{\tau}_1 \times \vec{\tau}_2]$). Затем записываются условия, чтобы вектор между некоторыми точками прямых был коллинеарен найденному перпендикуляру:

$$\{\vec{r}_1 + s \cdot \vec{\tau}_1\} - \{\vec{r}_2 + t \cdot \vec{\tau}_2\} = q \cdot \vec{p}. \quad (2.10)$$

Полученная линейная система уравнений решается и находятся параметры s , t , q , что дает положение ближайших точек прямых и расстояние между ними: $|q \cdot \vec{p}|$.

Существует более оптимальный способ решения данной задачи [15], в котором решается система двух линейных уравнений:

$$(\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_1)s - (\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2)t = -(\vec{\tau}_1 \cdot \vec{v}), \quad (2.11)$$

$$(\vec{\tau}_2 \cdot \vec{\tau}_1)s - (\vec{\tau}_2 \cdot \vec{\tau}_2)t = -(\vec{\tau}_2 \cdot \vec{v}), \quad (2.12)$$

где $\vec{v} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

Для поиска расстояния между отрезками, описанную процедуру приходится дополнить проверкой попадания точек, определяющих расстояние между прямыми, внутрь нужных отрезков [15]. Для случая, когда точки, определяющие расстояние между прямыми, лежат вне одного или обоих отрезков, существует распространённое заблуждение, что достаточно подвинуть выходящую точку к ближайшему концу отрезка. Однако рисунки 2.2 (б) и (в) показывают, что это предположение не верно.

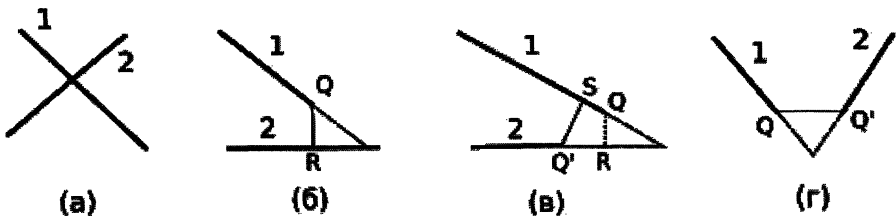


Рис. 2.2. Варианты размещения отрезков при поиске расстояния. [Lumelsky, Vladimir. "On Fast Computation of Distance Between Line Segments" Information Processing Letters, vol. 21, no. 2, pp. 51-61, 1985]

Можно показать, что если ТОЛЬКО ОДНА из точек, определяющих расстояние между прямыми, находится вне соответствующего отрезка, то ее можно сдвинуть в соответствующую конечную точку, а точку на втором отрезке найти через алгоритм поиска расстояния между отрезком и точкой. Этот случай соответствует рисунку 2.2 (б), на котором ближайшая точка первой прямой сдвинута в конечную точку отрезка Q . Если ближайшая к Q точка R прямой 2 находится в пределах нужного отрезка, то точки Q и R определяют расстояние между отрезками.

Если обе точки, определяющие расстояние между прямыми, лежат вне соответствующих отрезков, то ту же процедуру сдвига нужно повторить дважды, как показано на рисунке 2.2 (в) и (г). Сначала точка первой прямой перемещается в конечную точку отрезка Q . Расстояние от нее до второй прямой дает точку R , которая выходит за пределы второго отрезка. Поэтому нужно сдвинуть точку R в ближайший конец отрезка Q' . После этого вычисляется расстояние от точки Q' до первого отрезка, которое дает точку S . Если точка S лежит на первом отрезке (случай рисунка 2.2 (в)), точки Q' и S определяют искомое расстояние между первым и вторым отрезком. Если и точка S не попадает на нужный отрезок (случай 2.2 (г)), то ее нужно сдвинуть к ближайшему концу отрезка 1, что определяет кратчайшее расстояние $Q-Q'$.

Обратите внимание, что для поиска расстояния между известной точкой отрезка 1 и отрезком 2 можно пользоваться формулами (2.12), полагая параметр $0 < s < 1$ известным, а параметр t подлежащим определению. Аналогично можно искать расстояние от точки на отрезке 2 до отрезка 1.

2.3. Поиск соседей

Поиск соседей и проверка пересечения нанотрубок — наиболее трудоемкая часть алгоритма, поэтому необходимо выбрать самый эффективный способ его реализации. Проверка пересечения является тривиальной если мы умеем находить расстояние между предметами (пересечение существует если расстояние меньше радиуса трубки).

Наиболее тонкий момент – организация перебора. Простейший вариант – перебор «каждый с каждым» оказывается очень неэффективным для больших систем. Его трудоемкость растет как (n^2) , даже при использовании дополнительных «быстрых» проверок, исключающих вычисление расстояний для предметов, лежащих заведомо далеко друг от друга. Например понятно, что предметы не могут пересекаться, если их центры лежат на расстоянии больших, чем S_{max} равном их размеру. Поэтому при поиске соседей предмета 0 на рисунке 2.3 предметы 2 и 3 можно не рассматривать, т.к. они лежат вне шара радиуса S_{max} . Еще быстрее можно выполнить проверки по координатам: $|x - x_0| < S_{max}$; $|y - y_0| < S_{max}$; $|z - z_0| < S_{max}$, что позволяет исключить из перебора предметы не попадающие в куб. Однако при этом в перебор включается больше предметов, чем при проверке расстояния (например предмет 2).

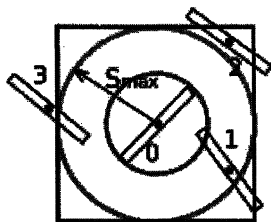


Рис. 2.3. Быстрая проверка на отсутствие пересечения между предметами

Более эффективным для больших систем является алгоритм Верле. Вся ячейка разбивается на клетки с размером S_{max} , равным расстоянию взаимодействия (расстоянию, на котором возможно пересечение). Разбиение показано на рисунке 2.4. При этом объекты могут быть соседями (пересекаться) только если они лежат в соседних клетках (или в одной клетке). Эти объекты на рисунке выделены темным цветом. Таким образом нужно сначала для каждой клетки (i, j, k) найти и запомнить предметы, попадающие в нее. А потом, при поиске соседей предмета, лежащего в клетке (i, j, k) , перебор осуществлять только по предметам попадающим в клетку (i, j, k) и соседние клетки $(i \pm 1, j \pm 1, k \pm 1)$. Использование данного алгоритма позволяет

получить трудоемкость $O(n)$, что важно для увеличения размера модели, и, следовательно, повышения точности результата.

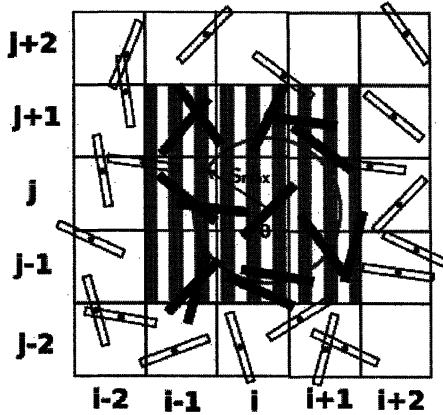


Рис. 2.4. Алгоритм Верле. Возможно пересечение только с предметами, лежащими в соседних ячейках сетки Верле.

2.4. Поиск кластеров

Распространённой терминологией при поиске кластеров является «раскраска». Объекты, образующие кластер имеют один «цвет». Разные кластеры имеют разные цвета. Изначально каждый предмет имеет свой цвет (равный порядковому номеру). Затем осуществляется «перекраска». Выбирается предмет и все его соседи перекрашиваются в один цвет (обычно минимальный из представленных). Алгоритм может работать рекурсивно (перебираются соседи предмета, соседи соседей, соседи соседей соседей и т.д.) или линейно (перекрашивается весь кластер, если его цвет больше, чем цвет добавляемого предмета). После перебора всех предметов каждый из них имеет цвет равный цвету кластера, также можно сохранять номера предметов, формирующий каждый из кластеров. Для изучения перколяции параллельно с раскраской можно вычислять минимальную и максимальную координаты элементов, входящих в кластер.

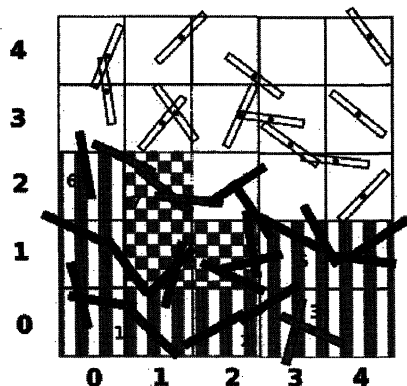


Рис. 2.5. Последовательность поиска кластеров. Заштрихованные ячейки уже обработаны. Цифрами обозначены цвета кластеров

Для перебора предметов и поиска кластеров используются разные алгоритмы, одним из наиболее эффективных является алгоритм Хошена-Копельмана [16]. Для его работы достаточно однократного перебора всех предметов. Схема перебора элементов показана на рисунке 2.5. На квадратной сетке (это может быть сетка Верле) осуществляется поиск соседей (пересечений) предмета с предметами лежащими в той же ячейке (i, j) и ячейках «левее» и «ниже»: $(i - 1, j)$, $(i, j - 1)$, $(i - 1, j - 1)$. Ячейки в которых осуществляется поиск соседей закрашенного предмета обозначены клетчатой штриховкой. Уже пройденные ячейки помечены штриховкой.

В случае обнаружения пересечения производятся следующие действия.

- Если предмет не окрашен, то его окрашивают в цвет известного кластера.
- Если предмет окрашен и его цвет не совпадает с цветом соседа, то выбирают цвет с меньшим номером и перекрашивают в него вторую часть кластера.

На рисунке 2.5 выделенный предмет сначала будет окрашен в зеленый (цвет 7), а затем вместе со всем зеленым кластером перекрашен в коричневый (цвет 5). Если перебор закончен, а пересечений не найдено, то предмет окрашивают в свободный цвет. Описанную процедуру повторяют для всех

предметов и получают полное разбиение на кластеры. Реализация похожего алгоритма приведена в следующем разделе.

§ 3. Реализация алгоритмов

Нанотрубка задается отрезком оси, радиусом и радиусом сердцевинки. Пересечение радиусов нанотрубок определяет наличие проводимости между ними. Радиус сердцевинки может дополнительно использоваться для введения ограничений при набрасывании. Параметры нанотрубки хранятся в одномерном массиве (или списке) в виде $(gx, gy, gz, vx, vy, vz, r, r_core)$. gx, gy, gz — координаты конца нанотрубки, vx, vy, vz — вектор, задающий длину и направление ($l \neq \vec{r}$), r — радиус, r_core — радиус сердцевинки.

3.1. Простейшая реализация

3.1.1. Задание случайных объектов

Для задания простых и изогнутых нанотрубок созданы функции, представленные на листингах 2.1 и 2.2.

Листинг 2.1. Создание отдельной нанотрубки заданной длины и произвольной ориентации

```
def simple_cnt3d(l=10, r=1., r_core =0.5, box=[1.,1.,1.]):
    """ return single CNT in box with random direction
        point + vector + r + r_core
    """
    from random import random
    from math import sin, cos, pi
    r0=[random()*box[i] for i in range(3)]
    cost=2.*random()-1.
    sint=(1.-cost**2)**0.5
    f=2.*pi*random()
    return r0+[l*sint*cos(f), l*sint*sin(f), l*cost]+[r,r_core]
```

Листинг 2.2. Создание согнутой нанотрубки произвольной ориентации с равными плечами и заданным углом между ними

```
def double_cnt3d(l=10, r=1., r_core =0.5, box=[1.,1.,1.], alf=120.):
    """ return double CNT in box with random direction
        and fixed angle
```

```

    [[point + vector + r + r_core], [point + vector + r + r_core]].
"""
from random import random
from math import sin, cos, pi,acos

alf=alf/180.*pi
r0=[random()*box[i] for i in range(3)]

cost = 2.*random()-1.
t=acos(cost)

a_z = 2.*pi*random()
a_x = 2.*pi*random()

l1=rot_x(a_x, [l*cos(alf), l*sin(alf), 0])
l1=rot_y(pi/2-t, l1)
l1 = rot_z(a_z, l1)
one = r0+l1+[r,r_core]

l1=rot_x(a_x, [1, 0, 0])      # do nothing in that case
l1=rot_y(pi/2-t, l1)
l1 = rot_z(a_z, l1)
two =r0+l1+[r,r_core]

return [one,two]

```

Для случайной ориентации изогнутых нанотрубок в алгоритме, описанном выше, используются функции поворотов вокруг координатных осей.

Листинг 2.3. Поворот вектора на заданный угол вокруг разных осей

```

def rot_x(a, vec):
    cosa = cos(a)
    sina = sin(a)
    return [vec[0],vec[1]*cosa-vec[2]*sina,vec[1]*sina+vec[2]*cosa]

def rot_y(a, vec):
    cosa = cos(a)
    sina = sin(a)
    return [vec[0]*cosa+vec[2]*sina, vec[1], -vec[0]*sina+vec[2]*cosa]

def rot_z(a, vec):
    cosa = cos(a)
    sina = sin(a)
    return [vec[0]*cosa-vec[1]*sina, vec[0]*sina+vec[1]*cosa, vec[2]]

```

Удобно производить контроль задания нанотрубок при помощи простой визуализации.

Листинг 2.4. Вывод проекции нанотрубки на рисунок

```
def show_cnt(cnt,st=(0,1),n_fig=1,clear=0):
    """ Show projection of CNT
        st - projection plate (0 - x, 1 - y, 2 - z)
    """
    from pylab import ion,figure,clf,plot,draw #pylab
    ion()
    figure(n_fig)
    if clear<>0:
        clf()
    plot([cnt[st[0]],cnt[st[0]]+cnt[st[0]+3]],[cnt[st[1]],cnt[st[1]]+
    cnt[st[1]+3]], '-.',lw=cnt[6])
    draw()
```

3.1.2. Перебор соседей и определение кластеров

Использование алгоритма Верле.

Листинг 2.5. Добавление элемента в массив Верле

```
ind=tuple([int((i+j/2.)/self.rcut)
for i,j in zip(cnt[0:3],cnt[3:6])]) # cell index
verlet[ind] = verlet.get(ind,[])+[ic] # add cnt number
```

Листинг 2.6. Получение списка возможных соседей из массива Верле

```
ng_ver=[]
ind=[int((i+j/2.)/self.rcut) for i,j in zip(cnt[0:3],cnt[3:6])] # cell index
for i in range(ind[0]-1,ind[0]+2):
    for j in range(ind[1]-1,ind[1]+2):
        for k in range(ind[2]-1,ind[2]+2):
            ng_ver += verlet.get((i,j,k),[]) # list of neighbours
```

Листинг 2.7. Добавление объекта в модель с распределением его по кластерам

```
# cnt - new cnt
# ng - list of neighbours for new cnt
# cnt_list - list of known cnt-s
# color - color of each cnt
#cluster - list of clusters

ic=len(cnt_list) # number of cnt in the list
cnt_list.append(cnt) # add new cnt
color.append(ic) # add new color
```

```
clust.append([ic])          # add new cluster with one element

for ii in ng:              # loop over neighbours
    if color[ic] == color[ii]:
        continue

    c_old = color[ic]
    c_new = color[ii]
    if color[ic] < color[ii]:
        c_old = color[ii]
        c_new = color[ic]

    for j in clust[c_old]:  # change color
        color[j]=c_new

clust[c_new] += clust[c_old]  # fusion of clusters
clust[c_old]=[]
```

✓Задание 2-а

1. Соберите и запустите программу, вычисляющую момент появления связывающего кластера в кубе.
2. Методом Монте-Карло найдите среднее значение и дисперсию объема пространства, заполненного прямыми трубками с фактором формы (отношение длины к радиусу) равным 10, при котором возникает перколяция в модели некоторого размера L .
3. Воспользуйтесь соотношением 2.5 и найдите порог перколяции (долю объема, заполненного трубками) для прямых трубок, оцените погрешности.
4. Сравните полученные результаты с результатами работы [17], сделайте выводы.
5. Найдите пороги перколяции прямых трубок с разным фактором формы от 10 до 100, постройте график, укажите погрешности.

✓Задание 2-б

1. Напишите процедуру `simple_cnt2d` для задания простой нанотрубки в двумерном случае.
2. Напишите процедуру `dist2d` поиска расстояний между простыми нанотрубками в двумерном случае.

3. Добавьте в программу необходимые элементы для работы в двумерном случае.
4. Методом монте-Карло найдите среднее значение и дисперсию объема пространства (площади), заполненного трубками, при котором возникает перколяция в модели размера L .
5. Воспользуйтесь соотношением 2.5 и найдите порог двумерной перколяции прямых (доля площади, покрываемая трубками) для тонких трубок, оцените погрешность.
6. Найдите порог двумерной перколяции прямых трубок с разным фактором формы (отношение длины к радиусу).

3.2. Оптимизация алгоритмов

Наиболее часто вызывается процедура поиска расстояния между нанотрубками, поэтому стоит ее выполнить в «быстром» языке программирования, например в Си. Для определения расстояния между нанотрубками создана динамическая внешняя библиотека `libcnt_check.so`, написанная на Си. В ней реализован алгоритм поиска расстояния между отрезками из книги [15]. Для исключения преобразования типов в программе на Питоне нанотрубки хранятся в виде массивов `Stypes`, которые могут непосредственно передаваться в библиотеку. В библиотеке реализованы функции поиска расстояния и проверки, являются трубки пересекающимися или нет. Для работы программы определены несколько дополнительных функций.

Листинг 2.8. Дополнительные определения

```
#define len2(x,y) (x[0]-y[0])**2 + (x[1]-y[1])**2 + (x[2]-y[2])**2
#define Dot(x,y) x[0]*y[0] + x[1]*y[1] + x[2]*y[2]
#define EPSILON 1e-15

// Clamp n to lie within the range [min, max]
float Clamp(float n, float min, float max) {
    if (n < min) return min;
    if (n > max) return max;
    return n;
}
```

Листинг 2.9. Поиск расстояния между двумя отрезками

```

// Computes closest points of  $S1(s)=r1+s*d1$  and  $S2(t)=r2+t*d2$ ,  $s$  and  $t$ .
// Function result is distance between segments  $S1(s)$  and  $S2(t)$ 
float dist2segment(float* cnt1, float* cnt2)
{
    float c1[3], c2[3], r[3];
    float s,t;
    float *p1 = &cnt1[0];
    float *p2 = &cnt2[0];
    float *d1 = &cnt1[3]; // Direction vector of segment S1
    float *d2 = &cnt2[3]; // Direction vector of segment S2

    r[0] = p1[0] - p2[0]; r[1] = p1[1] - p2[1]; r[2] = p1[2] - p2[2];

    float a = Dot(d1, d1); // Squared length of segment S1, always nonnegative
    float e = Dot(d2, d2); // Squared length of segment S2, always nonnegative
    float f = Dot(d2, r);

    // Check if either or both segments degenerate into points
    if (a <= EPSILON && e <= EPSILON) {
        // Both segments degenerate into points
        s = t = 0.0f;

        c1[0] = p1[0]; c1[1] = p1[1]; c1[2] = p1[2];
        c2[0] = p2[0]; c2[1] = p2[1]; c2[2] = p2[2];
        return sqrt(len2(c1,c2));
    }

    if (a <= EPSILON) {
        // First segment degenerates into a point
        s = 0.0f;
        t = f / e; // s = 0 => t = (b*s + f) / e = f / e
        t = Clamp(t, 0.0f, 1.0f);
    } else {
        float c = Dot(d1, r);
        if (e <= EPSILON) {
            // Second segment degenerates into a point
            t = 0.0f;
            s = Clamp(-c / a, 0.0f, 1.0f); // t = 0 => s = (b*t - c) / a = -c / a
        } else {
            // The general nondegenerate case starts here
            float b = Dot(d1, d2);
            float denom = a*e-b*b; // Always nonnegative

            // If segments not parallel, compute closest point on L1 to L2 and
            // clamp to segment S1. Else pick arbitrary s (here 0)
            if (denom != 0.0f) {

```



```

    s = Clamp((b*f - c*e) / denom, 0.0f, 1.0f);
} else s = 0.0f;
// Compute point on L2 closest to S1(s) using
// t = Dot((P1 + D1*s) - P2, D2) / Dot(D2, D2) = (b*s + f) / e
t = (b*s + f) / e;

// If t in [0,1] done. Else clamp t, recompute s for the new value
// of t using s = Dot((P2 + D2*t) - P1, D1) / Dot(D1, D1) = (t*b - c) / a
// and clamp s to [0, 1]
if (t < 0.0f) {
    t = 0.0f;
    s = Clamp(-c / a, 0.0f, 1.0f);
} else if (t > 1.0f) {
    t = 1.0f;
    s = Clamp((b - c) / a, 0.0f, 1.0f);
}
}
}

c1[0] = p1[0] + d1[0] * s; c1[1] = p1[1] + d1[1] * s; c1[2] = p1[2] + d1[2] * s;
c2[0] = p2[0] + d2[0] * t; c2[1] = p2[1] + d2[1] * t; c2[2] = p2[2] + d2[2] * t;
return sqrt(len2(c1, c2));
}

```

Дополнительная функция определения перекрытия.

Листинг 2.10. Проверка перекрытия

```

int overlap(float* cnt1, float* cnt2)
{
    float d = dist2segment(cnt1, cnt2);

    if (d < cnt1[7]+cnt2[7]) return 2; // core overlap
    if (d < cnt1[6]+cnt2[6]) return 1; // cnt overlap
    return 0; // no overlap
}

```

Для обращения к функциям внешней библиотеки созданы интерфейсы для Питона.

Листинг 2.11. Интерфейс к функции расстояния

```

def dist3d(cnt1, cnt2):
    """ distance between two line segments
    """
    try:
        return dist3dC(cnt1, cnt2)

```

```

except:
    a=CrdFloats(*cnt1)
    b=CrdFloats(*cnt2)
    return dist3dC(a,b)

```

Листинг 2.12. Интерфейс к функции перекрытия

```

def overlap3d(cnt1, cnt2):
    """ return.
        2 - if cores of two CNT are overlapped;
        1 - if two CNT are overlapped;
        0 - two CNT are NOT overlapped;
    """
    try:
        return overlap3dC(cnt1, cnt2)

    except:
        a=CrdFloats(*cnt1)
        b=CrdFloats(*cnt2)
        return overlap3dC(a,b)

```

Обратите внимание на явное описание типов данных со стороны Python.

Листинг 2.13. Описание типов для всех входных и выходных данных

```

from ctypes import *

_cnt_check = CDLL("libcmt_check.so")
dist3dC=_cnt_check.dist2segment
overlap3dC=_cnt_check.overlap

#Create new type
CrdFloats = c_float *8

dist3dC.argtypes=[CrdFloats, CrdFloats]
dist3dC.restype = c_float

overlap3dC.argtypes=[CrdFloats, CrdFloats]
overlap3dC.restype = c_int

```

✓Задание 3

1. Запустите вашу программу вычисления порога перколяции через профильер при помощи команды: 'python -m cProfile -s time FileName.py'.
2. Определите самое слабое место вашего алгоритма.
3. Придумайте и реализуйте способ ее оптимизации.

Глава 3

Моделирование проводимости композитов с углеродными нанотрубками

§ 1. Микромеханическая модель проводящего композита

Микромеханические континуальные модели уже давно используются для определения эффективной электрической проводимости композитов с хорошо диспергированными неоднородностями. Сначала такие модели были построены для изучения внедренных в матрицу одиночных частиц и их упорядоченных массивов, затем были разработаны микромеханические модели и для описания эффективной проводимости композитов при достаточно общих предположениях об их строении, например, в предположении о том, что внедряемая частица контактирует с матрицей по всей своей границе.

Эффективная электропроводность определяется с помощью установления эквивалентности между микроскопическим представителем элемента объема (ПЭО) композита и представлением этого элемента в виде эффективной однородной среды (см. рис. 3.1).

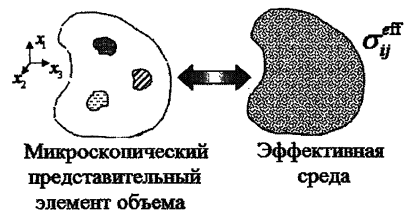


Рис. 3.1. микроскопический представительный элемент объема композита

Для эффективной среды и микроскопического ПЭО используются дифференциальные уравнения электродинамики сплошных сред. Можно пока-

зать, что на границе микроуровневого ПЭО условия для электрического тока и электрического потенциала являются однородными и они соответствуют электрическому току или электрическому полю на макроуровне.

Многомасштабный подход можно свести к приравниванию скалярной функции, описывающей энергию ПЭО, к таковой для однородного (но не изотропного) эффективного материала:

$$W^{\text{ПЭО}} = W^{\text{eff}}. \quad (3.1)$$

Для реализации этого подхода необходимо найти плотности энергии эффективной среды и на микроуровне. Сначала запишем некоторые уравнения электродинамики в предположении стационарности токов на микроуровне.

- Электрическое поле предполагаем безвихревым (потенциальным):

$$\vec{E} = -\text{grad}\phi.$$

- Материальное соотношение определяется законом Ома:

$$J_i = \sigma_{ij}E_j, \quad (3.2)$$

- Условие сохранения заряда для микромасштабного ПЭО, $\text{div}\vec{J} = 0$, с учетом закона Ома и потенциальности эл. поля можно записать в виде:

$$\text{grad}(\sigma_{ij}E_j) = 0, \quad (3.3)$$

которое для однородных материалов сводится к $\sigma\Delta\phi = 0$, а для изотропных материалов к уравнению Лапласа: $\Delta\phi = 0$.

В приведённых выше уравнениях J_i — i -я компонента вектора плотности электрического тока, E_i — компонента напряженности вектора электрического поля, ϕ — скалярный электрический потенциал. Суммирование выполняется по дважды повторяющимся индексам.

Проводимость σ_{ij} , входящая в уравнение (3.2), является тензором электропроводности второго ранга, который зависит от координат в силу зависимости свойств от микроструктуры композита. Обратным к тензору электропроводности является тензор электрического сопротивления, ρ_{ij} , поэто-

му уравнение (3.2), например, альтернативно может быть выражено как $E_i = \rho_{ij} J_j$.

Так как электропроводность и сопротивление являются тензорами второго ранга, они могут иметь до 9 независимых компонентов. Это число может быть уменьшено путем учета симметрии материала. Особый интерес представляют ортотропная (3 независимые компоненты), поперечно-изотропная (2 независимые компоненты) и изотропная (1 независимая компонента) симметрии материала. Например, тензор электропроводности для ортотропного материала может быть выражен как

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}.$$

Приведем краткую классификацию материалов по симметрии их свойств. Ортотропный материал имеет три взаимно ортогональные оси вращательной симметрии. Свойства материала различны вдоль каждой оси. Известным примером ортотропного материала является древесина. В нем в каждой точке можно определить три взаимно перпендикулярных направления, свойства в которых различны. Это осевое (вдоль волокон), радиальное, и перпендикулярное им направление. Поперечно-изотропный материал — частный случай ортотропного материала, имеющий одну ось симметрии (свойства материала изотропны в плоскости, перпендикулярной этой оси). Одним из распространенных примеров поперечно-изотропного материала с одной осью симметрии является полимер, армированный параллельными волокнами. Свойства изотропного материала не зависят от направления.

Можно показать, что

$$\langle J_i \rangle = \sigma_{ij}^{eff} \langle E_j \rangle, \quad (3.4)$$

где $\langle J_i \rangle$ и $\langle E_i \rangle$ — средние по микроскопическому ПЭО плотность электрического тока и напряженность поля, соответственно. В это уравнение входит тензор эффективной электропроводности σ_{ij}^{eff} , который получается из микроуровневого ПЭО и, следовательно, является функцией координат системы.

Отсюда можно получить, что плотности энергии определяются для ПЭО соотношениям:

$$W^{\text{ПЭО}} = \langle \omega \rangle = \frac{1}{2} \langle J_i E_i \rangle = \frac{1}{2} \langle J_i \rangle \langle E_i \rangle, \quad (3.5)$$

и для эффективной среды соотношением:

$$W^{\text{eff}} = \langle \omega^{\text{eff}} \rangle = \frac{1}{2} \langle J_i^{\text{eff}} E_i^{\text{eff}} \rangle = \frac{1}{2} \langle J_i^{\text{eff}} \rangle \langle E_i^{\text{eff}} \rangle, \quad (3.6)$$

где J_i^{eff} и E_i^{eff} электрический ток и поле в эффективном однородном (но не изотропном) материале, соответственно. Согласно подходу, изложенному выше, приравнивая плотность энергии ПЭО (3.5) и плотность энергии для эффективной среды (3.6) можно получить параметры среды. В следующем разделе будет показано, как применение этого принципа позволяет рассчитать проводимость композита.

§ 2. Эффективная проводимость многослойных цилиндров

Одним из подходов к описанию включений (УНТ) в композит является метод композитных цилиндров, в котором УНТ и окружающее ее пространство описывается набором N соосных цилиндров с разной проводимостью (рис. 3.2). Далее в тексте под N понимается количество композитных цилиндров. Найдем тензор проводимости для системы из N соосных композитных цилиндров.

В условиях электрического равновесия и для однородных ортотропных материалов, согласно уравнению 3.3, в цилиндрической системе координат можем написать уравнение

$$\sigma_{rr} \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \sigma_{\theta\theta} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \sigma_{zz} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \quad (3.7)$$

Если дополнительно предположить, что материал трансверсально изотропный ($\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_T$) и ($\sigma_{zz} = \sigma_A$) и рассматривать проводимость отдельно в осевом ($\phi = \phi(z)$) и поперечном ($\phi = \phi(x) \Rightarrow \phi(r, \theta)$), направлениях, уравне-

ние 3.7 для осевой проводимости сводится к

$$\sigma_A \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \quad (3.8)$$

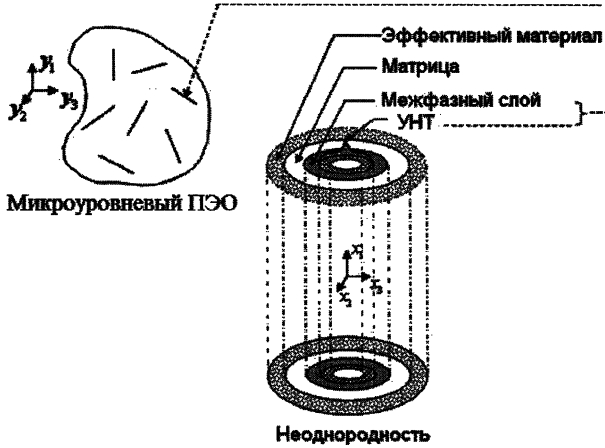


Рис. 3.2. Схема применения метода композитных цилиндров для УНТ в нанокompозите

Если дополнительно предположить сепарабельность потенциала, т.е. $\phi(r, \theta) = \Gamma(r)\Upsilon(\theta)$, то для поперечной проводимости можно написать

$$\sigma_T \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} \Upsilon + \sigma_T \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Upsilon}{\partial \theta^2} \Gamma + \frac{1}{r} \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right) \Upsilon = 0. \quad (3.9)$$

Уравнения 3.8 и 3.9 имеют решения

$$\phi(z) = Az + B, \quad (3.10)$$

$$\phi(r, \theta) = \left(Ar + \frac{1}{r} B \right) \cos \theta, \quad (3.11)$$

где A и B постоянные, подлежащие определению из граничных и/или межфазных условий.

2.1. Осевая проводимость

Метод композитных цилиндров устанавливает равенство энергии эффективного однородного материала и набора композитных цилиндров, состо-

ящего из N коаксиальных цилиндров. При определении эффективной осевой электропроводности предполагается, что однородный цилиндр, согласно (3.10), имеет потенциал

$$\phi(z)^{(eff)} = D_1^{(eff)} z + D_2^{(eff)}$$

с граничными условиями

$$\phi^{(eff)} \left(z = -\frac{L}{2} \right) = \phi_0, \quad (3.12)$$

$$\phi^{(eff)} \left(z = \frac{L}{2} \right) = \phi_0 + \Delta\phi, \quad (3.13)$$

в результате выполнения которых получаем

$$D_1^{(eff)} = \frac{\Delta\phi}{L},$$

$$D_2^{(eff)} = \phi_0 + \frac{\Delta\phi}{2}.$$

Таким образом, ненулевая компонента электрического поля в эффективном однородном материале равна

$$E_z^{(eff)} = -\frac{\Delta\phi}{L},$$

а ненулевая компонента тока при этом имеет вид

$$J_z^{(eff)} = -\sigma_A \frac{\Delta\phi}{L}.$$

Наконец, используем выражение (3.6) для плотности энергии для получения общей усредненной по объему энергии эффективного однородного цилиндра:

$$W^{eff} = \langle \omega^{eff} \rangle = \frac{1}{2} \langle J_i^{eff} E_i^{eff} \rangle = \frac{1}{2} \langle J_i^{eff} \rangle \langle E_i^{eff} \rangle,$$

или

$$W^{eff} = \langle \omega^{eff} \rangle = \frac{\sigma_A}{2} \left(\frac{\Delta\phi}{L} \right)^2. \quad (3.14)$$

Альтернативно параметры системы могут быть вычислены через интегрирование по набору композитных цилиндров. Набор композитных цилиндров, используемых для определения эффективной осевой проводимости, состоит из N концентрических цилиндров или фаз, каждый из которых пред-

полагается изотропным материалом и имеет потенциал

$$\phi^{(i)} = D_1^{(i)} z + D_2^{(i)}, \quad r_{i-1} \leq r \leq r_i, \quad (3.15)$$

где i изменяется от 1 до N , $r_0 \neq 0$ соответствует полому волокну. Таким образом, ненулевые компоненты электрического поля в каждой фазе есть

$$E_z^{(i)} = -D_1^{(i)},$$

а ненулевая компонента тока имеет вид

$$J_z^{(i)} = -\sigma^{(i)} D_1^{(i)}. \quad (3.16)$$

Наконец, плотность энергии каждой из фаз, определяемая как

$$\omega^{(i)} = \frac{1}{2} \sigma^{(i)} \left(D_1^{(i)} \right)^2,$$

используется, чтобы получить общую усредненную по объему энергию ансамбля композитных цилиндров

$$W^{(comp)} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \int_{V_i} \omega^{(i)} dV \right) = \frac{1}{2r_N^2} \sum_{i=1}^N \sigma^{(i)} \left(D_1^{(i)} \right)^2 (r_i^2 - r_{i-1}^2). \quad (3.17)$$

На ансамбль композитных цилиндров накладываются граничные условия (3.12) и (3.13), и, поскольку не существует радиальной компоненты потока, граничные условия автоматически выполняются, так что фазовые константы легко могут быть выражены как

$$D_1^{(i)} = \frac{\Delta\phi}{L},$$

$$D_2^{(i)} = \phi_0 + \frac{\Delta\phi}{2}.$$

Эквивалентность энергии между эффективным однородным цилиндром (3.14) и ансамблем композитных цилиндров (3.17) приводит к тому, что эффективная осевая проводимость композита определяется выражением

$$\sigma_A = \sum_{i=1}^N \sigma^{(i)} \frac{r_i^2 - r_{i-1}^2}{r_N^2}.$$

Приведем листинг функции, позволяющей рассчитать осевую проводимость.

 Листинг 3.1. Осевая проводимость

```

def SigmaA(sigma, r, N):
    tmf = 0.0
    for i in xrange(1,N+1):
        tmf+= sigma[i]*(r[i]**2-r[i-1]**2)/(r[N]**2)
    return tmf
  
```

2.2. Поперечная проводимость

Для того чтобы определить эффективную поперечную проводимость, согласно (3.10) считается, что однородный цилиндр имеет потенциал

$$\phi^{(eff)} = \left(D_1^{eff} r + \frac{1}{r} D_2^{eff} \right) \cos \theta.$$

Однако, так как потенциал должен быть ограничен в начале координат, коэффициент D_2^{eff} должен быть тождественно равен нулю, так что однородный цилиндр дополняется одним граничным условием

$$\phi^{(eff)}(r = r_N, \theta) = E_0 r_N \cos \theta,$$

в результате чего получаем

$$D_1^{(eff)} = E_0,$$

$$D_2^{(eff)} = 0.$$

Ненулевые компоненты электрического поля в эффективном однородном материале оказываются равными

$$E_r^{(eff)} = -E_0 \cos \theta,$$

$$E_\theta^{(eff)} = -E_0 \sin \theta,$$

поэтому ненулевые компоненты тока задаются выражениями

$$J_r^{(eff)} = -\sigma_T E_0 \cos \theta, \quad (3.18)$$

$$J_\theta^{(eff)} = -\sigma_T E_0 \sin \theta, \quad (3.19)$$

и, наконец, полная энергия получается в виде:

$$W^{(eff)} = \langle \omega^{(eff)} \rangle = \frac{\sigma_T}{2} E_0^2. \quad (3.20)$$

Ансамбль композиционных цилиндров, используемый для определения эффективной поперечной проводимости, состоит из N концентрических цилиндров или фаз, каждая из которых предполагается изотропно симметричной и имеющей потенциал в форме

$$\phi^{(i)} = \left(D_1^{(i)} r + \frac{1}{r} D_2^{(i)} \right) \cos \theta, \quad r_{i-1} \leq r \leq r_i, \quad (3.21)$$

где i изменяется от 1 до N , и где $r_0 \neq 0$ соответствует полю волокна. Таким образом, ненулевые компоненты электрического поля в каждой фазе равны

$$E_r^{(i)} = \left(D_1^{(i)} - \frac{1}{r^2} D_2^{(i)} \right) \cos \theta,$$

$$E_\theta^{(i)} = \left(D_1^{(i)} + \frac{1}{r^2} D_2^{(i)} \right) \sin \theta,$$

и, следовательно, ненулевые компоненты потока задаются выражениями

$$J_r^{(i)} = -\sigma^{(i)} \left(D_1^{(i)} - \frac{1}{r^2} D_2^{(i)} \right) \cos \theta,$$

$$J_\theta^{(i)} = -\sigma^{(i)} \left(D_1^{(i)} + \frac{1}{r^2} D_2^{(i)} \right) \sin \theta.$$

Наконец, плотность энергии в каждой из фаз, выражаемая как

$$\omega^{(i)} = \frac{\sigma^{(i)}}{2} \left(\left(D_1^{(i)} - \frac{1}{r^2} D_2^{(i)} \right)^2 \cos^2 \theta + \left(D_1^{(i)} + \frac{1}{r^2} D_2^{(i)} \right)^2 \sin^2 \theta \right),$$

используется для вычисления общей усредненной по объему энергии ансамбля композитных цилиндров

$$W^{(comp)} = \frac{1}{2r_N^2} \sum_{i=1}^N \sigma^{(i)} \left[\left(D_1^{(i)} \right)^2 (r_i^2 - r_{i-1}^2) - \left(D_2^{(i)} \right)^2 \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_{i-1}^2} \right) \right]. \quad (3.22)$$

Применяя принцип равенства энергий (3.20) и (3.22), получаем выражение для эффективной поперечной проводимости

$$\sigma_T = \frac{1}{r_N^2 E_0^2} \sum_{i=1}^N \sigma^{(i)} \left[\left(D_1^{(i)} \right)^2 (r_i^2 - r_{i-1}^2) - \left(D_2^{(i)} \right)^2 \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_{i-1}^2} \right) \right]. \quad (3.23)$$

Для того, чтобы определить константы $D_1^{(i)}$ и $D_2^{(i)}$ применяются граничные условия

$$\phi^{(N)}(r = r_N, \theta) = E_{\theta} r_N \cos \theta, \quad (3.24)$$

$$J_r^{(1)}(r = r_0, \theta) = 0, \quad (3.25)$$

где уравнение (3.24) соответствует электрическому полю, которое направлено поперек оси ансамбля композиционных цилиндров, а уравнение (3.25) соответствует отсутствию тока через полость. Кроме того, имеют место граничные условия, отражающие непрерывность потенциала и тока на границах между фазами

$$\phi^{(j)}(r = r_j, \theta) = \phi^{(j+1)}(r = r_j, \theta),$$

$$J_r^{(j)}(r = r_j, \theta) = J_r^{(j+1)}(r = r_j, \theta),$$

где j изменяется от 1 до $N - 1$. Для получения выражения для поперечной проводимости по формуле (3.23) решается получившаяся система алгебраических уравнений.

Приведем код для расчета матрицы коэффициентов D в случае поперечной проводимости.

Листинг 3.2. Матрица коэффициентов D в случае поперечной проводимости

```
def Dmatrix(sigma, r, N):
    tmf = np.zeros([2,N])
    if N==2:
        a1 = 1.0/(r[0]**2)+1.0/(r[1]**2)
        a2 = 1.0/(r[0]**2)-1.0/(r[1]**2)
        a3 = ((a2/a1 + sigma[2]/sigma[1])/(r[1]**2))/(a2/a1 - sigma[2]/sigma[1])
        tmf[1][1] = 1.0/(1.0/(r[2]**2) - a3)
        tmf[0][1] = -a3*tmf[1][1]
        tmf[1][0] = (tmf[0][1]+tmf[1][1]/(r[1]**2))/a1
        tmf[0][0] = tmf[1][0]/(r[0]**2)
    if N==3:
        a1 = 1.0/(r[0]**2)+1.0/(r[1]**2)
        a2 = 1.0/(r[0]**2)-1.0/(r[1]**2)
        a3 = a2/a1 - sigma[2]/sigma[1]
        a4 = (a2/a1 + sigma[2]/sigma[1])/(r[1]**2)
        a5 = 1 - sigma[3]/sigma[2]
        a6 = (1 + sigma[3]/sigma[2])/(r[2]**2)
        a7 = 1/(r[2]**2) - a4/a3
        a8 = (a6 - 2.0/(a7*r[2]**4))/(a5 - 2.0/(a7*r[2]**2))
        tmf[1][2] = 1.0/(1.0/(r[3]**2) - a8)
```

```

tmf[0][2] = -a8*tmf[1][2]
tmf[1][1] = (tmf[0][2]+tmf[1][2]/(r[2]**2))/a7
tmf[0][1] = -a4/a3*tmf[1][1]
tmf[1][0] = (tmf[0][1]+tmf[1][1]/(r[1]**2))/a1
tmf[0][0] = tmf[1][0]/(r[0]**2)
if N==4:
a1 = 1.0/(r[0]**2)+1.0/(r[1]**2)
a2 = 1.0/(r[0]**2)-1.0/(r[1]**2)
a7 = 1.0 - sigma[4]/sigma[3]
a8 = (1+sigma[4]/sigma[3])/(r[3]**2)
a9 = 1 - sigma[2]/sigma[1] - a2/a1
a10= (1 + sigma[2]/sigma[1])/(r[1]**2) + a2/(a1*r[1]**2)
a11= 1.0/(r[2]**2) - a10/a9
a12= 1 - sigma[3]/sigma[2] - 2.0/(a11*r[2]**2)
a13= (1+sigma[3]/sigma[2])/(r[2]**2) - 2.0/(a11*r[2]**2)
a14= 1.0/(r[3]*r[3]) - a13/a12
a15= (a8 - 2.0/(a14*r[3]**4))/(a7 - 2.0/(a14*r[3]**2))
tmf[1][3] = 1.0/(1.0/(r[4]**2) - a15)
tmf[0][3] = -a15/(1.0/(r[4]**2) - a15)
tmf[1][2] = (tmf[0][3]+tmf[1][3]/(r[3]**2))/a14
tmf[0][2] = -a13*tmf[1][2]/a12
tmf[1][1] = (tmf[0][2]+tmf[1][2]/(r[2]**2))/a11
tmf[0][1] = -a10*tmf[1][1]/a9
tmf[1][0] = (tmf[0][1]+tmf[1][1]/(r[1]**2))/a1
tmf[0][0] = tmf[1][0]/(r[0]**2)
return tmf

```

Приведем листинг функции, позволяющей рассчитать поперечную проводимость.

Листинг 3.3. Поперечная проводимость

```

def SigmaT(sigma, r, N):
    tmf = 0.0
    D = Dmatrix(sigma,r,N)
    for i in xrange(1,N+1):
        tm1 = (D[0][i-1]**2) * (r[i]**2 - r[i-1]**2)
        tm1 -= (D[1][i-1]**2)*(math.log(r[i]/r[i-1]))
        tmf+= sigma[i]*tm1
    tmf = tmf/(r[N]**2)
    return tmf

```

Итак, мы нашли компоненты тензора проводимости для многослойного цилиндра, представляющего одну нанотрубку. Для того, чтобы определить эффективную проводимость всего композита нужно ввести еще два понятия:

тензор концентрации тока B и сопротивление внутренней части составного цилиндра, состоящего из волокна и всех межфазных областей ρ_{ij}^{CCA} .

§ 3. Тензор концентрации тока

Для определения тензора концентрации тока B_{ij} требуется решение двух краевых задач, приводящих к системе уравнений для определения компонент этого тензора. Эта система уравнений основана на определении тензора концентрации тока

$$\langle J_i^{CCA} \rangle = B_{ij} \langle J_j^{Total} \rangle, \quad (3.26)$$

где $\langle J^{Total} \rangle$ соответствует среднему по объему току по всему ансамблю (то есть по всем N слоям), а $\langle J^{CCA} \rangle$ – среднему по объему току только по волокну и межфазному слою(ям) ансамбля композитных цилиндров (т.е. по всем слоям до $(N - 1)$ -го). Следует отметить, что для определения эффективного сопротивления многофазной системы наиболее удобно использовать декартову систему координат, усредненные потоки в уравнении 3.26 также надо выразить в декартовой системе координат

$$J_1^{(j)} = J_z^{(j)}, \quad J_2^{(j)} = J_r^{(j)} \cos \theta - J_\theta^{(j)} \sin \theta, \quad J_3^{(j)} = J_r^{(j)} \sin \theta + J_\theta^{(j)} \cos \theta,$$

где j – номер слоя, индексы 1, 2 и 3 обозначают декартовы координаты (1 – ось z – совпадает с осью нанотрубки). Выражения для компонент $J_z^{(j)}$, $J_\theta^{(j)}$ и $J_r^{(j)}$ приведены в уравнениях 3.16, 3.19 и 3.18, соответственно.

Приведем листинг функций для расчета компонент J .

Листинг 3.4. Функции для расчета компонент J

```
def Jr(sigma, D1, D2, r, tetta):
    return -sigma*(D1-D2/(r**2))*math.cos(tetta)

def Jt(sigma, D1, D2, r, tetta):
    return sigma*(D1+D2/(r**2))*math.sin(tetta)

def Jz(sigma, ri, rim1, rN):
    return sigma*(ri**2-rim1**2)/(rN**2)
```

После усреднения по объему, можно записать

$$\langle J_i^{CCA} \rangle = \frac{1}{\pi r_{N-1}^2 L} \sum_{j=1}^{N-1} \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_{r_{j-1}}^{r_j} J_i^{(j)} r dr d\theta dz$$

и

$$\langle J_i^{Total} \rangle = \frac{1}{\pi r_N^2 L} \sum_{j=1}^N \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_{r_{j-1}}^{r_j} J_i^{(j)} r dr d\theta dz.$$

Поскольку $\langle J_i^{CCA} \rangle$ и $\langle J_i^{Total} \rangle$ рассчитываются схожим образом, можно реализовать всего одну функцию для их расчета. Приведем ее код.

Листинг 3.5. Функция для расчета $\langle J_i^{CCA} \rangle$ и $\langle J_i^{Total} \rangle$

```
def Ji(mod, rl, sigma, N, i):
    # mod 1 - CCA    2 - Total
    sum = 0.0
    dr = 1E-10
    dt = 1E-2
    D = Dmatrix(sigma,rl,N)
    if i==1:
        for j in xrange(1,N):
            sum += Jz(sigma[j],rl[j],rl[j-1],rl[N])*(rl[j]*rl[j]-rl[j-1]*rl[j-1])/2.0
        if mod == 2:
            sum += Jz(sigma[N],rl[N],rl[N-1],rl[N])*(rl[N]*rl[N]-rl[N-1]*rl[N-1])/2.0
        if mod == 1:
            N-=1
            sum *=2/(rl[N]**2)
    if i==2:
        for j in xrange(1,N):
            tetta = 0
            while tetta<2*math.pi:
                r = rl[j-1]
                while r <= rl[j]:
                    jrtmp = Jr(sigma[j],D[0][j-1],D[1][j-1],r,tetta)
                    jttmp = Jt(sigma[j],D[0][j-1],D[1][j-1],r,tetta)
                    sum += (jrtmp*math.cos(tetta)-jttmp*math.sin(tetta))*r*dr*dt
                    r+=dr
                tetta+=dt
        if mod==2:
            tetta = 0
            while tetta<2*math.pi:
                while r <= rl[N]:
                    jrtmp = Jr(sigma[N],D[0][N-1],D[1][N-1],r,tetta)
                    jttmp = Jt(sigma[N],D[0][N-1],D[1][N-1],r,tetta)
                    sum += (jrtmp*math.cos(tetta)-jttmp*math.sin(tetta))*r*dr*dt
                    r+=dr
                tetta+=dt
```

```

if mod == 1:
    N-=1
sum = sum/(math.pi*r1[N]**2)
return sum

```

Так как никаких условий на ток на внутренней поверхности ансамбля композиционных цилиндров не накладывалось, ток в полый области принимается равным нулю и, следовательно, отсутствует интегрирование от нуля до r_0 . От каждого потенциального поля, прикладываемого в методе многослойных композитных цилиндров, рассчитываются токи в каждом слое, которые после усреднения приводят к системе из трех уравнений, содержащих компоненты искомого тензора концентрации. Комбинация этих систем уравнений приводит к 9 уравнениям, которые необходимо решить для определения 9 компонент тензора концентрации тока B_{ij} . Однако, благодаря наличию симметрии (эффективный материал трансверсально изотропен) можно доказать, что $\langle J_2^{CCA} \rangle = \langle J_3^{CCA} \rangle$ и $\langle J_2^{Total} \rangle = \langle J_3^{Total} \rangle$. Таким образом, число уравнений и неизвестных может быть сведено к 6.

Три уравнения, получаемые из потенциала, приложенного при определении осевой проводимости 3.15, содержат три неизвестных компоненты тензора концентрации тока

$$\langle J_1^{CCA} \rangle = B_{11} \langle J_1^{Total} \rangle, \quad 0 = B_{21} \langle J_1^{Total} \rangle, \quad 0 = B_{31} \langle J_1^{Total} \rangle.$$

Три уравнения, полученных при определении поперечной проводимости 3.21 содержат три дополнительных неизвестных компоненты тензора концентрации потока

$$0 = B_{12} \langle J_2^{Total} \rangle, \quad \langle J_2^{CCA} \rangle = B_{22} \langle J_2^{Total} \rangle, \quad 0 = B_{32} \langle J_2^{Total} \rangle,$$

где вновь отмечаем, что второй столбец матрицы тензора концентрации потока аналогичен третьему вследствие материальных и геометрических соотношений симметрии, согласно которым $B_{33} = B_{22}$, $B_{13} = B_{12}$ и $B_{23} = B_{32}$.

Наличие тензора концентрации тока является ключом, позволяющим определить эффективную проводимость композита. Необходимо рассчитать сопротивление внутренней части ансамбля составного цилиндра, состоящего

из волокна и всех межфазных областей, т.е. ρ_{ij}^{CCA} :

$$\rho_{ij}^{eff} = \rho_{ij}^{(N)} + c_f \left(\rho_{ik}^{CCA} - \rho_{ik}^{(N)} \right) B_{kj}, \quad (3.27)$$

где $c_f = r_{N-1}^2 / r_N^2$ – объемная доля внутренней части ансамбля составного цилиндра.

Если объемная доля первого слоя внутри ансамбля составных цилиндров задается $v_f = r_1^2 / r_{out}^2$, где r_{out} – внешний радиус ансамбля, то при увеличении этой объемной доли внешний радиус уменьшается. Когда $r_{out} = r_{N-1}$, получаем $v_f = r_1^2 / r_{N-1}^2$, при этом уже не осталось материала матрицы, так что полученные эффективные свойства соответствуют только первому слою плюс межфазным областям и поэтому могут рассматриваться как эффективные свойства $(N - 1)$ -го ансамбля составных цилиндров, обозначаемые как ρ_{ij}^{CCA} .

Можно использовать B_{ij} и ρ_{ij}^{CCA} в 3.27 чтобы изучить диапазон объемных долей однотипных покрытых волокон и затем определить эффективные свойства многофазных композитов при наличии различных типов волокон (различные неоднородности, различные межфазные области, некоторые поры, некоторые нет, и т.д.) или других геометрий.

§ 4. Ориентационное усреднение

Для того, чтобы рассматривать композиты, содержащие неоднородности с разными ориентациями (будь то неоднородности с одинаковыми формой и свойствами или нет), удобно рассматривать каждую ориентацию данной неоднородности в виде отдельной фазы в многофазном подходе усреднения. Для случайных ориентаций отдельных видов неоднородностей сначала нужно определить эффективные свойства, как если бы неоднородности были упорядочены. Эти эффективные свойства подвергаются соответствующим преобразованиям координат для перехода к глобальной системе, и затем усредняются по всем возможным ориентациям. Этот подход называется правилом смесей для ориентационного усреднения.

В альтернативном подходе взаимодействия между различными ориентациями неоднородностей учитываются посредством определения тензора концентрации в локальной системе координат неоднородности. Для этого сначала применяем соответствующее преобразование координат из локальной системы координат неоднородности к системе координат микромасштабного ПЭО, а затем накладываем условие согласованности тензоров концентрации, полученных для различных ориентаций.

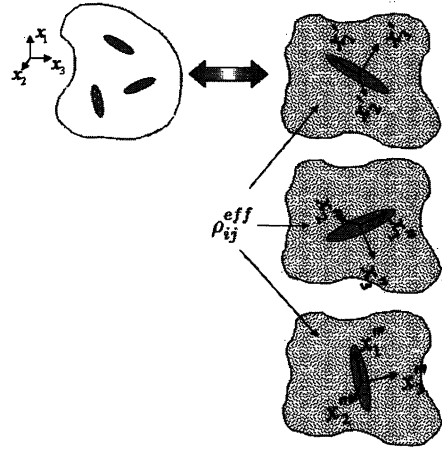


Рис. 3.3. Схематическое представление микромасштабного ПЭО, состоящего из неоднородностей со случайным распределением ориентаций.

Например, рассмотрим микромасштабный ПЭО, состоящий из M ориентаций данной неоднородности, как показано на рисунке 3.3. С учетом матричного материала общее количество фаз в микромасштабной ПЭО равно $N = M + 1$. Каждая ориентация может быть определена по углам φ_J , ψ_J , которые задают ориентацию локальной неоднородности в системе координат микромасштабного ПЭО. Для изменения базиса можно воспользоваться матрицей поворота:

$$({}^J Q) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_J & 0 & -\sin \varphi_J \\ \sin \psi_J \sin \varphi_J & \cos \psi_J & \sin \psi_J \cos \varphi_J \\ \cos \psi_J \sin \varphi_J & -\sin \psi_J & \cos \psi_J \cos \varphi_J \end{pmatrix}.$$

Функция, возвращающая матрицу Q , может быть реализована на Python следующим образом.

Листинг 3.6. Функция, возвращающая матрицу Q

```
def Qmatrix(fi, psi):
    m = np.zeros([3,3])
    m[0][0] = math.cos(fi)
    m[0][1] = 0
    m[0][2] = -math.sin(fi)
```

```

m[1][0] = math.sin(psi)*math.sin(fi)
m[1][1] = math.cos(psi)
m[1][2] = math.sin(psi)*math.cos(fi)
m[2][0] = math.cos(psi)*math.sin(fi)
m[2][1] = -math.sin(fi)
m[2][2] = math.cos(psi)*math.cos(fi)
return m

```

Эффективная проводимость микромасштабного ПЭО может быть вычислена по формуле

$$\rho_{ij}^{eff} = \rho_{ij}^N + \sum_{J=1}^M c_J(\varphi_J, \psi_J) [\rho_{im}^J(\varphi_J, \psi_J) - \rho_{im}^N] B_{mJ}(\varphi_J, \psi_J),$$

где $c_J(\varphi_J, \psi_J)$ – объемная доля данной ориентации неоднородностей и где

$$\begin{aligned} \rho_{im}^J(\varphi_J, \psi_J) &= {}^J Q_{ip} \tilde{\rho}_{pn}^J Q_{mn}, \\ B_{mJ}(\varphi_J, \psi_J) &= {}^J Q_{mp} \tilde{B}_{pn}^J Q_{jn}, \\ c_J(\varphi_J, \psi_J) &= \omega_J \bar{c}, \end{aligned}$$

где «тильда» означает величины, выраженные в локальной системе координат неоднородности, ω_J – весовой коэффициент для доли неоднородностей с заданными (φ_J, ψ_J) , \bar{c} – общая объемная доля неоднородностей всех ориентаций. Отметим, что $\tilde{\rho}_{pn}$ и \tilde{B}_{pn} были записаны без индекса J для того, чтобы подчеркнуть, что неоднородностями различаются только ориентацией. Таким образом, нужно рассчитать \tilde{B}_{pn} только один раз, а не для каждой неоднородности.

Листинг 3.7. Расчет сопротивления композита с дискретным распределением направлений ориентаций включений

```

def DiscretOrientation(ro_N,ro_im,B_im):
    ro_eff = ro_N.copy()
    nanotubes_number = 1000
    cJ = np.ones(nanotubes_number) * cf/(nanotubes_number)

    fi = np.zeros([nanotubes_number])
    psi = np.zeros([nanotubes_number])

    for coun in xrange(0,nanotubes_number):
        fi[coun] = 2*math.pi*random.random()
        psi[coun] = math.acos(2*random.random()-1)

```

```

for coun in xrange(0,nanotubes_number):
    tmar = np.dot(Qmatrix(fi[coun] , psi[coun]),ro_im)
    tmar1= np.dot(tmar,np.linalg.inv(Qmatrix(fi[coun], psi[coun]))) - ro_N
    tmar = np.dot(Qmatrix(fi[coun] , psi[coun]),B_im)
    tmar2= np.dot(tmar,np.linalg.inv(Qmatrix(fi[coun] , psi[coun])))
    tmar3= np.dot(tmar1,tmar2)

ro_eff = (ro_eff + (tmar3*(r[N-1]*r[N-1])/(r[N]*r[N]))).copy()
return ro_eff

```

Для композитов, содержащих хаотически ориентированные включения, можно получить эффективное сопротивление с помощью соотношения:

$$\rho_{ij}^{eff} = \rho_{ij}^N + \frac{C_f}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [(\rho_{ik}^{CCA}(\varphi, \psi) - \rho_{ik}^N) B_{kj}(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi]. \quad (3.28)$$

Следует отметить, что эффективная проводимость является обратной величиной сопротивления, т. е. $\sigma_{ij}^{eff} = (\rho_{ij}^{eff})^{-1}$.

Листинг 3.8. Расчет сопротивления композита с равномерно распределенными направлениями ориентаций включений (по формуле 3.28)

```

def RandomOrientation(ro_N,ro_im,B_im):
    ro_eff = ro_N.copy()
    dfi =1.0e-1
    dpsi=1.0e-1

    tmar4 = np.zeros([3,3])

    var_fi=0
    while var_fi < math.pi:
        var_psi=0
        while var_psi < math.pi:
            tmar = np.dot(Qmatrix(var_fi,var_psi),ro_im)
            tmar1= np.dot(tmar,np.linalg.inv(Qmatrix(var_fi,var_psi))) - ro_N
            tmar = np.dot(Qmatrix(var_fi,var_psi),B_im)
            tmar2= np.dot(tmar,np.linalg.inv(Qmatrix(var_fi,var_psi)))
            tmar3= np.dot(tmar1,tmar2)
            tmar4 = (tmar4 + (tmar3* dfi*dpsi*math.sin(var_fi))).copy()
            var_psi+=dpsi
        var_fi+=dfi
    ro_eff = (ro_eff + (tmar4/(4*math.pi) *2*(r[N-1]**2)/(r[N]**2))).copy()
    return ro_eff

```

§ 5. Моделирование проводимости КОМПОЗИТОВ

Попытаемся понять наблюдаемые дважды докритические особенности протекания в УНТ-полимерных наноккомпозитах, описанные на странице 12, с использованием обобщенного самосогласованного метода композитных цилиндров для случайно ориентированных, хорошо диспергированных УНТ как с, так и без межфазных областей (см. рис. 3.2). УНТ предполагались прямыми и бездефектными с достаточно высоким отношением длины к радиусу, чтобы их можно было рассматривать как бесконечно длинные цилиндры с внешним радиусом 0,85 нм и толщиной 0,34 нм. Следует отметить, что УНТ могут быть либо полупроводниковыми, либо металлическими в зависимости от хирального угла. Мы будем предполагать далее, что объемная доля УНТ соответствует металлическим УНТ. Выберем также проводимость УНТ из середины диапазона металлической проводимости УНТ, полученной Эббесеном с соавторами [18], полагая ее равной 10^5 См/м.

Напишем программу на Python, позволяющую рассчитать эффективную проводимость наноккомпозита с углеродными нанотрубками (набор данных 1 (см. рис. 1.3), взятый из работы [8]). В первой строке указываем кодировку, в которой записан исходный код программы. После этого подключаются необходимые библиотеки. Зададим радиусы композитных цилиндров и соответствующие им проводимости для случая $N = 4$.

Листинг 3.9. Инициализация параметров модели

```
# -*- coding: utf-8 -*-
import math          # основные математические функции
import random       # для использования генератора случайных чисел
import numpy as np  # пакет для научных вычислений с использованием Python.

N = 4
rcnt = 0.85e-9      # радиус нанотрубки, м
sigmacnt = 1e5      # проводимость нанотрубки, См/м
sigmatrix = 3.3e-10 # проводимость матрицы, См/м
r = np.zeros([N+1])
sigma = np.zeros([N+1])
sigma[0] = 0.0      # проводимость полости нанотрубки
r[0] = 0.51e-9     # радиус полости нанотрубки, м
```

```

sigma[1] = sigmacnt
r[1] = rcnt;
r[2] = 28.5e-9      # нм
sigma[2] = 5.0e-1   # См/м
r[3] = 60.0e-9     # нм
sigma[3] = 0.70e-3  # См/м
sigma[N] = sigmamatrix

```

Затем рассчитаем проводимость для диапазона концентраций от cf до $cfend$ с шагом dcf . Будем предполагать, что нанотрубки в матрице ориентированы по всем направлениям равномерно. Результаты будем выводить в файл *log.txt*. Реализации функций SigmaA, Dmatrix, SigmaT, RandomOrientation приведены в листингах 3.1, 3.2, 3.3 и 3.8, соответственно.

Листинг 3.10. Основной код

```

log1 = open("log.txt", 'w')
cf = 1.3e-5      # начальная концентрация
cfend = 15.0e-4 # конечная концентрация
dcf = 8e-5       # увеличение концентрации на каждом шаге
log1.write(" cf      ro_00      ro_11      ro_00 (arb)      ro_11 (arb) \n")
while cf<cfend:
    sigmaA = SigmaA(sigma,r_tmp,N)
    sigmaT = SigmaT(sigma,r_tmp,N)
    r[N] = rcnt/math.sqrt(cf);
    if N>2:
        if r[N]<r[N-1]:
            r[N-1] = r[N]
            N-=1
            r_tmp = r.copy()
            r_tmp[N]=r_tmp[N-1]
    B11 = Ji(1,r,sigma,N,1)/Ji(2,r,sigma,N,1)
    B22 = Ji(1,r,sigma,N,2)/Ji(2,r,sigma,N,2)
    B33 = B22
    B_im = np.array([[1.0/B11, 0, 0], [0, 1.0/B22, 0], [0, 0, 1.0/B22]])
    ro_im = np.array([[1.0/sigmaA, 0, 0], [0, 1.0/sigmaT, 0], [0, 0, 1.0/sigmaT]])
    ro_N = np.array([[1.0/sigma[N], 0, 0], [0, 1.0/sigma[N], 0], [0, 0, 1.0/sigma[N]]])
    ro_eff = RandomOrientation(ro_N,ro_im,B_im)
    log1.write(str(round(cf,7)) + " " + str(ro_eff[0][0]) + " " + str(ro_eff[1][1]) +
    " " + str(1/sigmamatrix/ro_eff[0][0]) + " " + str(1/sigmamatrix/ro_eff[1][1])+" \n")
    cf+= dcf
log1.close()

```

✓Задание 4 С учетом большого отличия в электрических свойствах УНТ и полимера (13 порядков для проводимости) необходимо изучить влияние на

эффективную проводимость нанокompозитов следующих параметров: отношения проводимости УНТ к проводимости матрицы и критической объемной доли C_F для хаотически ориентированных УНТ.

1. Рассмотрите отношение проводимостей УНТ/матрица от 10^3 (что соответствует сильно проводящей матрице, проводимость УНТ считать фиксированной и равной 10^5 См/м) до значения 10^{14} . Убедитесь, что увеличение отношения проводимостей УНТ/матрица в 10^3 раз оказывает малое влияние на эффективную проводимость нанокompозита ($N = 2$).
2. При очень большой объемной доле (например, 0.6) оцените отклик нанокompозита на изменение соотношения проводимостей УНТ / матрица от 10^3 до 10^{14} . Подтверждает ли полученный результат первоначально ожидавшееся весьма значительное увеличение проводимости уже при низких объемных долях (например, по оценке по правилу смесей может достигать 12 порядков величины на 1% объемной доли) благодаря большой проводимости нанотрубок ($N = 2$)?
3. Убедитесь, что даже изменения в первоначальной проводимости насыщены при рассмотрении проводимости УНТ на 6 порядков больше, чем у матрицы ($N = 2$).

Выполненные задания позволят вам убедиться в том, что предположение о проводимости УНТ равной 10^5 См/м (ближе к нижней части диапазона проводимости УНТ) является достаточным, чтобы описывать металлические УНТ в непроводящих полимерных матрицах даже при низкой объемной доле УНТ. Еще более важный вывод заключается в том, что для получения резкого увеличения эффективной проводимости нанокompозита на пять порядков и более необходимо введение межфазного слоя.

Используя предположение о том, что нарушение структуры полимера вблизи поверхности УНТ может изменить свойства УНТ, вводится межфазная область для обволакивания УНТ в нанокompозите. Результаты параметрического исследования влияния толщины этого межфазного слоя t_{Int} в единицах толщины нанотрубки, (TF), и проводимости межфазной области к проводимости матрицы, (ICF), на эффективную электропроводность

покрытых межфазным слоем УНТ показаны на рисунке 3.4. Отношение проводимости УНТ к проводимости матрицы было выбрано равным 10^4 . Резкое увеличение эффективной проводимости на рисунке 3.4, является результатом увеличения влияния межфазной области при постоянном уменьшении объема матрицы с увеличением объемной доли УНТ. Эффективная проводимость асимптотически стремится к значению для перехода межфазная область-УНТ при достижении критической объемной доли. После превышения критической объемной доли, эффективный отклик композита, это отклик двухфазного (УНТ-межфазная среда) композита. Влияние толщины межфазной области выражается в сдвиге критической объемной доли. Чем толще межфазная область, тем меньше критическая объемная доля, и, следовательно, отклик 2-фазного композита.

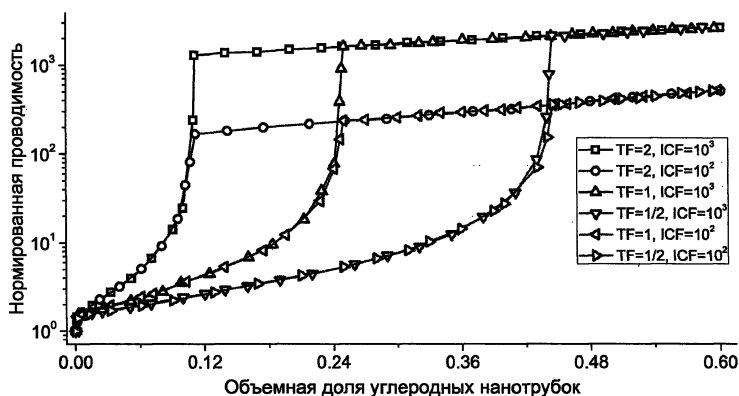


Рис. 3.4. Параметрическое исследование влияния толщины межфазного слоя TF и отношения проводимостей межфазного слоя к проводимости матрицы, ICF , на эффективную электропроводность хаотически ориентированных $N = 3$ ансамблей композиционных цилиндров

Кроме того, можно оценить обосновано ли предположение о том, что межфазная область из-за возмущенной структуры полимера может учесть значительное увеличение проводимости УНТ-полимерных нанокомпозитов, наблюдаемое на рис. 1.3. Во-первых, расстояние между нанотрубками при перколяционном переходе (при идеальном диспергировании) должны составлять от 60 до 100 нм. Хотя неясно, может ли полимерная структура быть

значительно нарушена на таком расстоянии, такие расстояния не согласуются с межфазной толщиной, наблюдаемой обычно с помощью просвечивающего электронного микроскопа (значительно меньше 20 нм). Во-вторых, необходимо объяснить экспериментальные данные по увеличению проводимости межфазной области по отношению к матрице на 6 или более порядков величины. Такие значительные изменения в полимерной проводимости за счет структурных искажений могут быть необоснованными.

Основным механизмом, который мог бы объяснить наблюдаемые изменения электропроводности нанокompозитов является наноразмерный эффект прыжков электронов между нанотрубками в полимере. Это перепрыгивание электронов может происходить внутри трубки или с одной нанотрубки на другую, и зависит от расстояния между трубками (или частей этой же нанотрубки) и материала между ними.

С помощью включения межфазных слоев повышенной проводимости моделируется увеличивающаяся вероятность перескока электрона при увеличении объемной доли нанотрубок. При применении этой модели необходимо определить как проводимость, так и толщину межфазного слоя. Соответствующие оценки проводимости таких межфазных областей получить трудно, однако, оценки толщины могут быть найдены в литературе. В работах [19, 20] подсчитано, что для активации механизма электронных прыжков, УНТ должны быть на расстоянии более 5 нм друг от друга, тогда как в других работах [21, 22] величина оценивается в пределах от 26 до 80 нм. Толщина межфазной области определяет концентрацию, при которой наблюдается протекание. Следует отметить, что значения 5, 26 и 80 нм, соответствующие критическим объемным долям 6,5 %, 0,37 % и 0,044 %, соответственно, близки к объемным долям протекания, определенным для набора данных 1 на рисунке 1.3. Таким образом, набор данных 1 будет использоваться в целях выявления возможных значений проводимости для межфазных областей.

Результаты использования 2-фазной обобщенной самосогласованной модели композитных цилиндров, соответствующие случайно ориентированным УНТ в полимерной матрице без межфазной области, представлены на рисунке 3.5. В эффективном отклике нанокompозита доминирует матрица. В

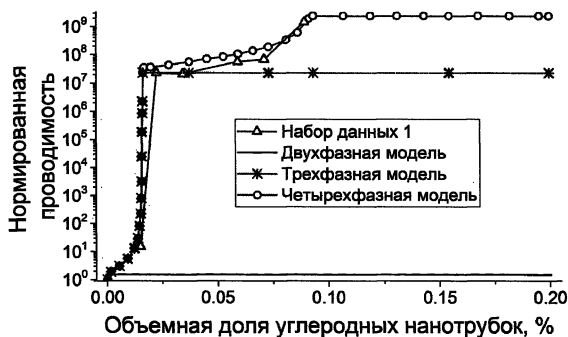


Рис. 3.5. Сравнение 2-, 3- и 4-фазных моделей случайным образом ориентированных композитных цилиндров с экспериментально измеренными значениями из набора данных 1 [8]

этом случае кривая даже не описывает первую точку набора данных. Причин этому две. Первая причина заключается в предположении, что нанотрубки так разошлись, что при такой низкой объемной доле, нанотрубки полностью «смачиваются» окружающей полимерной матрицей, и, следовательно, не могут установить прямые контакты друг с другом для создания пути протекания. Это может быть непосредственно связано с большим различием между проводимостями нанотрубок и матрицы. Второй причиной доминирования матрицы является отсутствие включения наноразмерных эффектов, таких как прыжки электронов.

Следующий набор результатов соответствует трехфазной модели композитных цилиндров, состоящей из нанотрубки, межфазного слоя и матрицы. Межфазный слой вводится в ансамбль композитных цилиндров с проводимостью, которая увеличивается по отношению к проводимости матрицы, чтобы отразить повышение вероятности прыжков электронов с одной нанотрубки на другую, когда они приводятся на малое расстояние с увеличением объемной доли. Толщина межфазного слоя определяется по месту нахождения скачка в наборе данных на объемной доле примерно 0,015 %, которая затем выступает как критическая доля объема для трехфазной модели, что соответствует разделению УНТ на 137 нм. Второй параметр, межфазная проводимость,

определяется значением в первой точке набора данных после прыжка, так что после того, как матрица исчезает, оставшаяся двухфазная модель будет соответствовать первой точке данных. Как показано на рисунке 3.5, трехфазная модель хорошо отражает поведение протекания и сводится к двухфазной модели при нужной объемной доле. Тем не менее, трехфазная область этой модели описывает только первую точку данных второго участка протекания (т.е. точку, которая была использована для калибровки проводимости межфазной области), и следующую за ней вторую точку данных. Остальные три точки данных не очень хорошо воспроизводятся в этой трехфазной модели, что свидетельствует о необходимости еще одного межфазного слоя для отображения второго участка протекания.

Четырехфазная модель композитных цилиндров, состоящая из нанотрубки, двух отдельных межфазных слоев и матрицы, как видно из рисунка 3.5, обеспечивает более точное соответствие для набора данных 1. В четырехфазной модели общая толщина межфазной области теперь определяется начальным скачком в наборе данных при объемной доле 0,015 %. Ближайший к нанотрубке межфазный слой, который будет иметь большую проводимость чем вторая межфазная область, определяется вторым участком протекания, его толщина определяется второй перколяционной областью при объемной доле 0,09 % (соответствующей разделению УНТ на 55 нм), приводящий таким образом к двум параметрам межфазных толщин и к двум критическим объемным долям. Второй межфазный слой обладает такой же проводимостью как межфазный слой из трехфазной модели композитных цилиндров. Таким образом, при сравнении конфигураций трех- и четырехфазных моделей композитных цилиндров, видно, что дополнительная межфазная область получается путем увеличения проводимости части межфазной области трехфазной модели, находящейся ближе к нанотрубке. Четырехфазная модель воспроизводит эффективную проводимость до первоначального предела протекания, а после перехода первой критической объемной доли остается трехфазная модель, состоящая из нанотрубки и двух межфазных слоев, и, наконец, переход к двухфазной области после второй критической объемной доли, состоящей из нанотрубок и внутреннего межфазного слоя.

✓Задание 5

1. Результаты работы приведенного в предыдущем параграфе кода программы хорошо согласуются с набором данных из работы [8]. Видно, что программа описывает двойное перколяционное поведение композита. Оцените оптимальные параметры моделирования (например, шаг интегрирования по углам).
2. Определите параметры моделирования (листинг 3.9), описывающие наборы данных проводимости из таблиц 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5.
3. Напишите программу, которая по экспериментальным данным проводимости композита определяет параметры моделирования, позволяющие получить согласие с экспериментом. Для тестовых расчетов используйте наборы данных из предыдущей задачи. Количество перколяционных переходов, которые испытывает композит определяет количество композитных цилиндров в модели. По положению перколяционных переходов можно определить радиусы композитных цилиндров. Проводимость в каждой из областей между перколяционными переходами поможет рассчитать проводимость каждого композитного цилиндра.
4. Оцените влияние упорядочения нанотрубок на проводимость композита (на дискретной модели). Для этого в листинге 3.10 замените вызов функции `RandomOrientation` на функцию `DiscretOrientation` из листинга 3.7. Для 10^3 нанотрубок постройте график проводимости композита в зависимости от величины телесного угла, в котором могут быть ориентированы нанотрубки.

Таблица 3.1

Набор данных 5

Объемная доля, %	Проводимость, См/м
0.000000e+000	8.7746831e-009
1.194805e-001	5.0472726e-006
3.619047e-001	2.3743560e-003
6.025974e-001	1.2857907e-002

Таблица 3.2

Набор данных 6

Объемная доля, %	Проводимость, См/м
0.000000e+000	8.7746831e-009
1.194805e-001	6.1097888e-009
3.619047e-001	5.6375668e-005
6.043290e-001	3.0529251e-004
1.200000e-001	3.0529251e-004

Таблица 3.3

Набор данных 7

Объемная доля, %	Проводимость, См/м
0.000000e+000	8.7746831e-009
5.541125e-002	1.2601918e-004
1.696969e-001	2.4717987e-003
2.857142e-001	8.2609609e-003

Таблица 3.4

Набор данных 8

Объемная доля, %	Проводимость, См/м
0.000000e+000	8.7746831e-009
5.541125e-002	1.4217997e-008
1.714285e-001	1.3520861e-007
2.839826e-001	2.9622091e-005
4.277056e-001	7.1044160e-004

Таблица 3.5

Набор данных 9

Объемная доля, %	Проводимость, См/м
0.000000e+000	8.7746831e-009
6.926406e-002	1.9812680e-005
1.367965e-001	2.2129834e-004
4.138528e-001	2.4717987e-003

Заключение

В результате изучения данного пособия студенты должны освоить методику определения перколяционного порога для двумерной модели массива углеродных нанотрубок и получить навык моделирования электрической проводимости композитов с углеродными нанотрубками и, в частности, научиться определять по экспериментальным данным электросопротивления параметры матрицы и внедренных в нее нанотрубок.

Читатели не могли не заметить ряд предположений относительно свойств моделей, которые делались в тексте пособия для упрощения математического описания. К таким приближениям можно отнести предположение о наличии идеального контакта между нанотрубками. Так же, предполагалось, что нанотрубки равномерно распределены в пространстве и равновероятно ориентированы.

Во второй части пособия изложена методика расчета проводимости композитов с углеродными нанотрубками. Естественно, читатели заметили большое количество предположений, которые делались при выводе расчетной формулы. Одним из самых нетривиальных предположений данной модели является исключение из рассмотрения взаимодействия между нанотрубками. Вторым важным ограничением является предположение о том, что нанотрубки можно считать бесконечно длинными.

Все указанные допущения позволили осветить в пособии наиболее простые задачи, возникающими при попытке объяснить экспериментальные данные о проводимости пучков нанотрубок и содержащих их композитов. При попытке выйти за рамки упомянутых предположений читатели столкнутся с целым рядом нерешенных или мало изученных вопросов. Их решение мо-

жет стать предметом научной работы студентов. В качестве отправной точки исследований можно порекомендовать ознакомиться с обзором [17].

Не меньший интерес представляют физика теплопроводности нанокompозитов с углеродными нанотрубками, вопросы, касающиеся передачи механических напряжений от матрицы к упрочняющим ее нанотрубкам. Кроме того, в настоящем пособии не затрагивались свойства неполимерных (например, металлических) композитов с УНТ. Эти свойства можно порекомендовать для дальнейшего изучения заинтересовавшимся углеродными нанотрубками студентам.

Учитывая большой интерес промышленности к композиционным материалам и уникальные свойства углеродных нанотрубок, можно утверждать, что композиты с включениями из углеродных нанотрубок имеют большой потенциал применения в различных областях науки и техники. Это делает актуальными исследования подобных материалов, так как в этой области кроме сугубо инженерных еще остается много нерешенных фундаментальных задач.

Библиографический список

1. Радужкевич Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович // Журнал физической химии. — 1952. — Т. 26. — С. 88–95.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. — 1991. — Vol. 354. — P. 56–58.
3. Asaka K. Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes / K. Asaka, T. Kizuka // Physical review B. — 2005. — Vol. 72. — P. 115431.
4. Tans S.J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires / S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai et al. // Nature. — 1997. — Vol. 386. — P. 474–477.
5. Воробьева А.И. Электродные системы к углеродным нанотрубкам и методы их изготовления / А.И. Воробьева // Успехи физических наук. — 2009. — Т. 179. — С. 243–253.
6. Hone J. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / J. Hone, M. Whitney, A. Zettle // Synthetic Metals. — 1999. — Vol. 103. — P. 2498–2499.
7. Spitalsky Z. Carbon nanotube - polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis // Progress in Polymer Science. — 2010. — Vol. 35, no. 3. — P. 357–401.
8. Sandler J. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties / J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse et al. // Polymer. — 1999. — Vol. 40. — P. 5967–5971.

9. Gojny F. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites / F. Gojny, M. Wichmann, B. Fiedler et al. // *Polymer*. — 2006. — Vol. 47. — P. 2036–2045.
10. Allaoui A. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite / A. Allaoui, S. Bai, H. Cheng, J. Bai // *Composites Science and Technology*. — 2002. — Vol. 62. — P. 1993–1998.
11. Martin C. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube/epoxy composites / C. Martin, J. Sandler, M. Shaffer et al. // *Composites Science and Technology*. — 2004. — Vol. 64. — P. 2309–2316.
12. Stauffer D, Aharony A. *Introduction to percolation theory: Revised Second Edition*. — Taylor & Francis, 1994. — 192 p.
13. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, алгоритмы, приложения. — УРСС, 2002. — 112 с.
14. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло. — М.: Наука, 1973. — 312 с.
15. Christer E. *Real-time collision detection*. — Elsevier, 2005. — 593 p.
16. Hoshen J. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm / J. Hoshen, R. Kopelman // *Physical review B*. — 1976. — Vol. 14. — P. 3438–3445.
17. Елецкий А. В. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий, А. А. Книжник, Б. В. Потапкин, Х. М. Кенни // *УФН*. — 2015. — Т. 185. — С. 225–270.
18. Ebbesen T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura et al. // *Nature*. — 1996. — Vol. 382. — P. 54–56.
19. Du F. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity / F. Du, R. Scogna, W. Zhou et al. // *Macromolecules*. — 2004. — Vol. 37. — P. 9048–9055.
20. Du F. An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity / F. Du, C. Guthy, T. Kashiwagi et al. // *Journal of Polymer Science B*. — 2006. — Vol. 44. — P. 1513–1519.

-
21. Choi E. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing / E. Choi, J. Brooks, D. Eaton et al. // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 94. — P. 6034–6039.
 22. Zhang J. Non-ohmic effects in hopping conduction in doped silicon and germanium between 0.05 and 1 K / J. Zhang, W. Cui, M. Juda et al. // Physical Review B. — 1998. — Vol. 57. — P. 4472–4481.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Углеродные нанотрубки и содержащие их композиты	
§ 1. Углеродные нанотрубки	6
§ 2. Композитные материалы	9
§ 3. Электропроводность нанокомпозитов и перколяция	11
Глава 2. Использование метода Монте-Карло для изучения перколяци- онных переходов	
§ 1. Математические основы теории перколяции	14
1.1. Аналитическая теория перколяции	15
1.2. Перколяция в конечных моделях	17
§ 2. Базовые алгоритмы метода Монте-Карло	18
2.1. Случайное набрасывание предметов	19
2.2. Определение расстояния	20
2.3. Поиск соседей	22
2.4. Поиск кластеров	24
§ 3. Реализация алгоритмов	26
3.1. Простейшая реализация	26
3.2. Оптимизация алгоритмов	30
Глава 3. Моделирование проводимости композитов с углеродными на- нотрубками	

§ 1. Микромеханическая модель проводящего композита	34
§ 2. Эффективная проводимость многослойных цилиндров	37
2.1. Осевая проводимость	38
2.2. Поперечная проводимость	41
§ 3. Тензор концентрации тока	45
§ 4. Ориентационное усреднение	48
§ 5. Моделирование проводимости композитов	52
Заключение	61
Библиографический список	63

Учебное издание

Созыкин Сергей Анатольевич,
Воронцов Александр Геннадьевич,
Вяткин Герман Платонович

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
НАНОКОМПОЗИТОВ

Учебное пособие

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 07.07.2015. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 3,95. Тираж 40 экз. Заказ 352/472.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.