

Моделирование и расчет распределения минимального расстояния между углеродными нанотрубками с разной степенью ориентации в полимерной матрице

© С.В. Васин¹, В.А. Сергеев^{1,2}

¹ Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновск, Россия

² Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия

E-mail: svasin@ulireran.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 30 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Описана методика компьютерного моделирования случайного 3-мерного распределения углеродных нанотрубок с разной ориентацией в объеме полимерной матрицы и расчета расстояния между ближайшими соседними УНТ. Показано, что при небольших объемных концентрациях УНТ с увеличением упорядоченности УНТ характер распределения минимального расстояния между УНТ существенно изменяется (из экспоненциального становится логарифмически нормальным), а среднее минимальное расстояние между УНТ заметно возрастает. Предложенная методика и результаты расчета могут быть использованы для моделирования электропроводности, теплопроводности и других физических свойств полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, ориентация, моделирование, случайное расположение, расстояние.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56733.5072k

Для описания физических свойств нанокомпозитов с углеродными нанотрубками важно иметь представление о характере распределения УНТ в полимерной матрице. Так, например, в моделях прыжковой (или туннельной) проводимости нанокомпозитов с включениями проводящих частиц [1], вероятность туннельных переходов (прыжков) характеризуется всего двумя параметрами: высотой энергетического барьера между частицами η и расстоянием между ними d (а точнее видом распределения минимального расстояния между соседними УНТ) [2,3]:

$$T_N \simeq \exp(-\eta^{1/2}d). \quad (1)$$

Для оценки макроскопического измеряемого значения проводимости очевидно необходимо интегрирование по ансамблю УНТ.

Изменение ориентации (выравнивание в определенном направлении) УНТ в полимерной матрице, как известно, существенно меняет свойства нанокомпозитов [4,5]. При изменении ориентации УНТ в полимерной матрице очевидно будет изменяться и расстояние между ближайшими соседними УНТ. Однако в известных работах анализ изменения характера распределения минимального расстояния между соседними УНТ в зависимости от их ориентации (упорядоченности) в полимерной матрице не проводился.

В основе используемой нами в данной работе методики компьютерного моделирования лежит известный способ задания (генерации) случайного распределения УНТ, в репрезентативном полимерном кубоиде

$L_x \times L_y \times L_z$ [2,3]. Каждая УНТ в такой модели может быть описана отрезком прямой. Начальные точки (x_i, y_i, z_i) УНТ генерируются следующим образом:

$$\xi_i = L_\xi \times rand \quad (\xi = x, y, z). \quad (2)$$

Здесь $rand$ — равномерно распределенные случайные числа в интервале $[0,1]$.

Длина l_i i -й УНТ подчиняется распределению Вейбулла [6], функция распределения которого имеет вид:

$$F(x) = 1 - e^{-(x/\lambda)^k} \quad \text{при } x \geq 0. \quad (3)$$

где k — параметр формы кривой распределения, λ — параметр масштаба.

Таким образом, l_i может быть сгенерировано с помощью выражения:

$$l_i = F^{-1}(rand). \quad (4)$$

Соответствующие азимутальные углы φ_i и косинусы полярных углов θ_i (рис. 1, а) также равномерно распределены в диапазонах $[0, 2\pi]$ и $[\cos \theta_{\max}, 1]$ соответственно, а именно:

$$\begin{aligned} \varphi_i &= 2\pi \times rand, \quad \cos \theta_i \\ &= (1 - \cos \theta_{\max}) \times rand + \cos \theta_{\max}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь, θ_{\max} — максимальный угол выравнивания УНТ, используемый для оценки степени выравнивания. Если

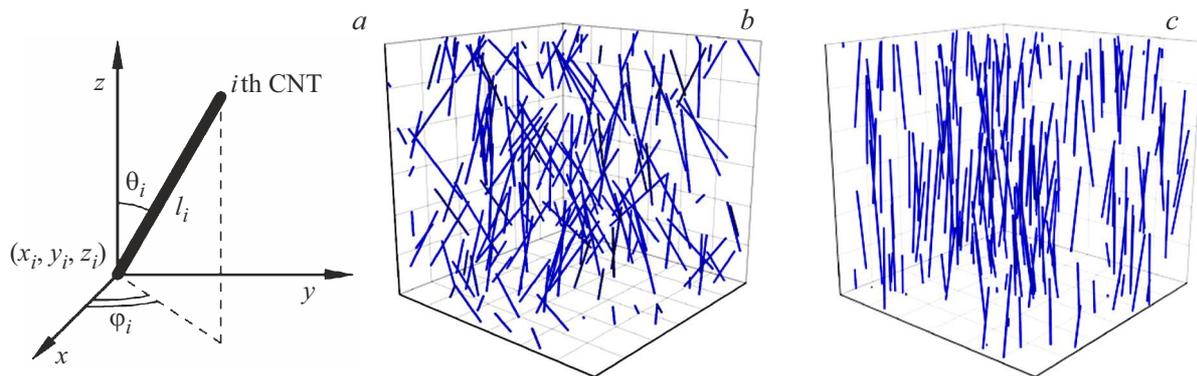


Рис. 1. Модель, используемая для описания расположения УНТ (a) и примеры генерации УНТ в репрезентативном объеме с различной степенью выравнивая ($A = 50\%$ (b), $A = 90\%$ (c)).

$\theta_{\max} = \pi/2$, распределение УНТ изотропно. При $\theta_{\max} = 0$ УНТ идеально упорядочены. Удобнее ввести по нятие степени выравнивания УНТ следующим образом:

$$\theta_{\max} = \left(1 - \frac{A}{100}\right) \frac{\pi}{2}, \quad (6)$$

где A — степень выравнивания в процентах. При $A = 0\%$ распределение УНТ изотропно, при $A = 100\%$ УНТ идеально упорядочены.

В случае если координаты конечной точки i -й УНТ

$$(x_i + l_i \cos \theta_i, y_i + l_i \sin \theta_i \cos \phi_i, z_i + l_i \sin \theta_i \sin \phi_i)$$

выходят за границы репрезентативного кубоида, применяются периодические граничные условия, для имитации более крупной системы.

В предложенной модели УНТ добавляются в репрезентативный объем одна за другой. На каждом шаге вычисляется расстояние между новой УНТ и добавленными ранее. Эта задача представляет собой, по сути, нахождение минимального расстояния между двумя отрезками в трехмерном пространстве и неоднократно рассматривалась ранее [7]. В случае, если расстояние оказывается меньше диаметра УНТ, считается, что имеет место пересечение трубок, текущая УНТ отбрасывается и генерация новой УНТ повторяется с начала. Таким образом, рассмотрены системы УНТ до порога перколяции и без учета эффектов агломерации. Криволинейные УНТ и УНТ с изломами в данной работе не рассматривались.

Примеры сгенерированных по данной модели УНТ с различной степенью выравнивания приведены на рис. 1, b и c.

Для расчета распределения минимального расстояния между ближайшими соседними УНТ использовались следующие параметры: размер репрезентативного кубоида $6 \times 6 \times 6$ мкм, средняя длина нанотрубок $\langle d \rangle \geq 1$ или $2 \mu\text{m}$ ($\lambda = 2.2 \mu\text{m}$, $k = 10$), диаметр нанотрубок 30 nm , объемная концентрация УНТ — 1% .

На рис. 2 приведены гистограммы минимальных расстояний между трубками (иначе говоря, расстояний

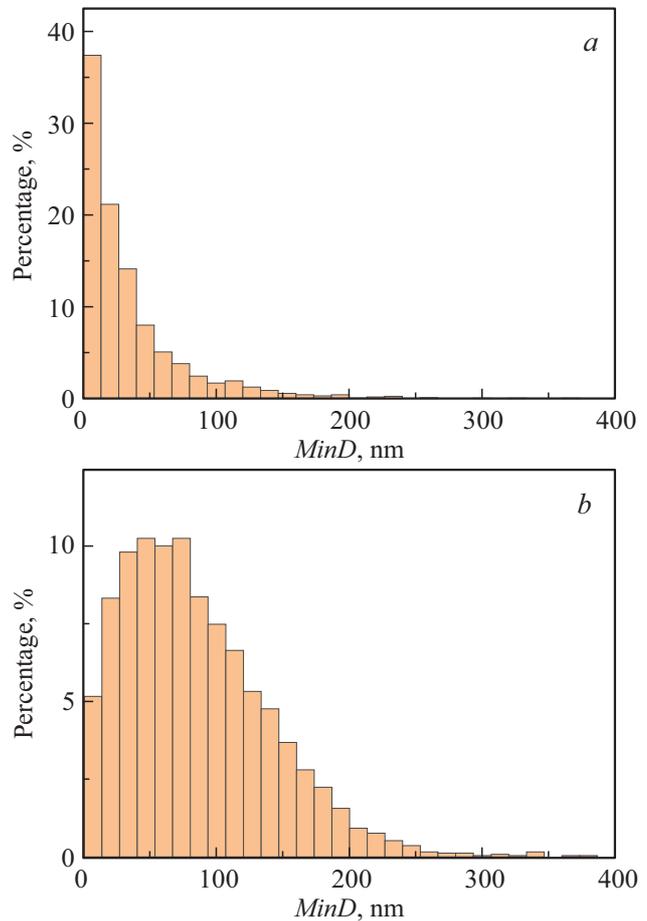


Рис. 2. Гистограммы распределения минимального расстояния между соседними нанотрубками в зависимости от степени выравнивания УНТ в матрице (a — изотропное распределение, b — выравнивание 99%).

между ближайшими соседями) для случаев изотропного и упорядоченного распределения УНТ. Расчет показывает, что для изотропного распределения УНТ среднее значение $MinD$ примерно равно среднеквадратичному отклонению, что свидетельствует о экспоненци-

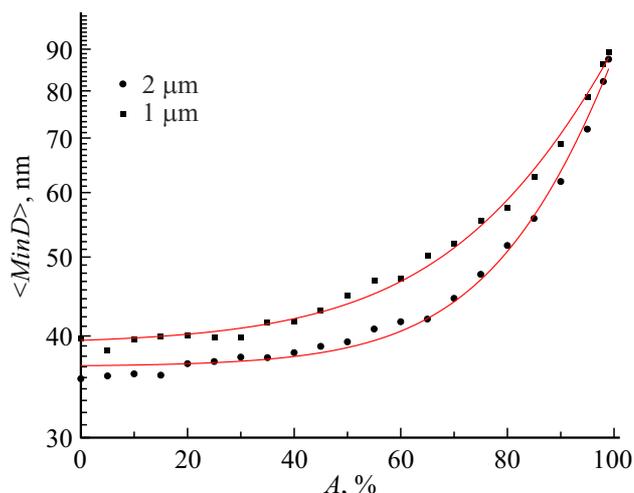


Рис. 3. Изменение среднего расстояния между ближайшими соседними нанотрубками в зависимости от степени выравнивания УНТ в матрице для трубок с различной средней длиной {линии — аппроксимации экспоненциальной функцией вида $y = y_0 + A \exp((x-x_0)/t)$.}

альном характере распределения. Для упорядоченного (ориентированного) распределения УНТ распределение $MinD$ меняет характер. Оценки показали, что величина $\ln MinD$ с доверительной вероятностью 0.95 распределена по нормальному закону, то есть выполняется гипотеза о логнормальном распределении.

На рис. 3 показано изменение среднего минимального расстояния между УНТ в зависимости от степени выравнивания УНТ в матрице. Видно, что увеличение степени упорядочивания УНТ приводит к увеличению среднего минимального между соседними УНТ, что в свою очередь должно приводить к росту сопротивления нанокompозита (или к уменьшению проводимости). Заметим, что при расчете проводимости определяющим будет распределение угла между направлением электрического поля и векторами между двумя ближайшими точками соседних УНТ. При изотропном распределении УНТ распределение этого угла также очевидно будет изотропным, а вот в системе сильно упорядоченных УНТ будет проявляться анизотропия в распределении угла и как следствие — проводимости. По-видимому, одним из основных условий увеличения проводимости нанокompозита является не столько выравнивание УНТ как таковое, сколько выстраивание УНТ в токопроводящие цепочки „голова к хвосту“. Так, например, выравнивание УНТ в магнитном поле не приводит к существенному выстраиванию УНТ в токопроводящие цепочки и экспериментально наблюдаемое изменение проводимости в таких нанокompозитах достаточно слабое [4,8]. В то же время при ориентации в электрическом поле зачастую наблюдается довольно существенное изменение проводимости [9].

Таким образом, показано, что с увеличением степени ориентации УНТ характер распределения минимального

расстояния между УНТ существенно изменяется (из экспоненциального становится логарифмически нормальным), а среднее минимальное расстояние между УНТ заметно возрастает. Предложенная методика и результаты расчета могут быть использованы для моделирования электропроводности, теплопроводности и других физических свойств полимерных нанокompозитов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Ambrosetti, I. Balberg, C. Grimaldi. *Phys. Rev. B* **82**, 13, 134201 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.134201
- [2] N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida. *Nanotechnology* **19**, 21, 215701 (2008). DOI: 10.1088/0957-4484/22/48/485704
- [3] W.S. Bao, S.A. Meguid, Z.H. Zhu, G.J. Weng. *J. Appl. Phys.* **111**, 9, 093726 (2012). DOI: 10.1063/1.4716010
- [4] S.V. Vasin, A.M. Nizametdinov, V.A. Sergeev, M.S. Efimov. *Radioelectron. Nanosyst. Inf. Technol.* **13**, 4, 457 (2021). DOI: 10.17725/rensit.2021.13.457
- [5] Y. Wang, G.J. Desroches, R.J. Macfarlane. *Nanoscale* **13**, 2, 426 (2021). DOI: 10.1039/d0nr07547g
- [6] S. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang. *Nanotechnology* **17**, 3, 634 (2006). DOI: 10.1088/0957-4484/17/3/003
- [7] D. Sunday. *Practical Geometry Algorithms: with C++ Code*. Self-published with Amazon KDP (2021). P. 79.
- [8] S.V. Vasin, M.S. Efimov, A.M. Nizametdinov, V.A. Sergeev. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2103**, 012108 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012108.
- [9] M. Monti, M. Natali, L. Torre, J.M. Kenny. *Carbon* **50**, 7, 2453 (2012). DOI: 10.1016/j.carbon.2012.01.067.

Редактор Т.Н. Василевская