

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра Матеріалознавства та ливарного виробництва

«Допущено до захисту»
Завідувач кафедри М та ЛВ
канд. техн. наук, доцент
_____ Олександр КУЗИК
« ____ » _____ 2026 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти на тему:

**«Прогнозування ефективної електропровідності
нанокомпозитів за допомогою моделювання
методом Монте-Карло»**

Виконав здобувач вищої освіти 4-го курсу,
групи МЗ-23мб
ОПП «Прикладне матеріалознавство та
інжиніринг»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
_____ Ярослав СМОЛЯК

Керівник роботи канд. техн. наук, доцент
_____ Юрій КОВАЛЬОВ
« ____ » _____ 20__ р.

Рецензент:

_____ 20__ р.

Центральноукраїнський національний технічний університет
 Факультет _____ Механіко-технологічний
 Кафедра _____ Матеріалознавства та ливарного виробництва
 Рівень вищої освіти _____ перший (бакалаврський)
 Галузь знань _____ 13 Механічна інженерія
 Спеціальність _____ 132 Матеріалознавство
 Освітньо-професійна
 програма _____ Прикладне матеріалознавство та інжиніринг

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Завідувач кафедри М та ЛВ
 _____ Олександр КУЗИК
 « ____ » _____ 20 ____ р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ
 ЗА ПЕРШИМ (БАКАЛАВРСЬКИМ) РІВНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ
 ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Смоляка Ярослава Борисовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Прогнозування ефективної електропровідності нанокompозитів за допомогою моделювання методом Монте-Карло
 2. Керівник роботи: кандидат технічних наук, доцент Юрій Григорович Ковальов
 3. Строк подання роботи до захисту: 20 травня 2026 р.
 4. Мета та завдання випускної кваліфікаційної роботи: розробка та верифікація тривимірної моделі на основі методу Монте-Карло для прогнозування ефективної електропровідності нанокompозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками
- Завдання: 1. Проаналізувати теоретичні основи перколяційної теорії та існуючі підходи до моделювання електропровідності нанокompозитів.
2. Розробити алгоритм тривимірного стохастичного розміщення нанотрубок у кубічній розрахунковій комірці.
3. Реалізувати алгоритм визначення перколяції та розрахунку ефективної провідності.
4. Провести систематичні обчислювальні експерименти при варіюванні аспектного відношення η та об'ємної частки ϕ .
5. Верифікувати модель шляхом порівняння з аналітичними розв'язками та опублікованими експериментальними даними.
6. Сформулювати рекомендації щодо вибору параметрів нанокompозиту для досягнення цільових значень електропровідності.

5. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Вступ	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 1. Теоретичні засади	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 2. Алгоритм моделювання	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 3. Результати симуляцій	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 4. Верифікація та рекомендації	Ковальов Ю.Г.		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Огляд літературних джерел та теоретичних моделей		
2.	Розробка алгоритму методу Монте-Карло		
3.	Програмна реалізація та верифікація коду		
4.	Проведення обчислювальних експериментів		
5.	Аналіз результатів та порівняння з моделями		
6.	Оформлення пояснювальної записки		
7.	Підготовка презентації та здача роботи		

Дата видачі завдання «_____» _____ 20__ р.

Керівник роботи _____ Юрій КОВАЛЬОВ

(підпис)

Завдання прийнято до виконання «_____» _____ 20__ р.

Здобувач вищої освіти _____

Ярослав СМОЛЯК

(підпис)

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної роботи на тему:

**Прогнозування ефективної електропровідності нанокompозитів за
допомогою моделювання методом Монте-Карло**

Виконав здобувач вищої освіти

4-го курсу, групи МЗ-23мб

ОПП «Прикладне матеріалознавство та інжиніринг»

спеціальності 132 «Матеріалознавство»

_____ Ярослав СМОЛЯК

Керівник роботи:

канд. техн. наук, доцент

_____ Юрій КОВАЛЬОВ

Кропивницький 2026

АНОТАЦІЯ

Відомості про обсяг роботи: пояснювальна записка містить 42 сторінок, 3 ілюстрацій, 5 таблиць. Список використаних джерел 28 найменувань.

Кваліфікаційна робота присвячена розробці та застосуванню алгоритму методу Монте-Карло для чисельного прогнозування ефективної електропровідності нанокомпозитних матеріалів. *Об'єктом дослідження* є нанокомпозитні системи з циліндричними провідними нанонаповнювачами у діелектричній матриці. *Метою роботи* є розробка та верифікація тривимірної моделі на основі методу Монте-Карло для прогнозування ефективної електропровідності нанокомпозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками.

У пояснювальній записці наведено наступні результати: розроблено стохастичний алгоритм розміщення тривимірних циліндричних об'єктів у кубічній розрахунковій комірці з використанням генератора псевдовипадкових чисел; реалізовано алгоритм визначення перколяції через розпізнавання зв'язних кластерів методом union-find; проведено систематичні серії розрахунків при аспектих відношеннях $\eta = 10-100$ та об'ємних частках наповнювача $\varphi = 0\%-8\%$; визначено критичні пороги перколяції та встановлено степеневий закон зростання провідності вище порогу; виконано порівняння з аналітичними моделями та літературними даними; сформульовано практичні рекомендації для проектування електропровідних нанокомпозитів.

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, НАНОКОМПОЗИТ, МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, МОДЕЛЮВАННЯ

ABSTRACT

Information on the scope of work: the explanatory note contains 42 pages, 3 illustrations, 5 tables. The list of references includes 28 sources.

The qualification work is devoted to the development and application of a Monte Carlo algorithm for the numerical prediction of the effective electrical conductivity of nanocomposite materials. *The object of study* is nanocomposite systems with cylindrical conductive nanofillers in a dielectric matrix. *The aim of the work* is to develop and verify a three-dimensional model based on the Monte Carlo method for predicting the effective electrical conductivity of nanocomposites filled with carbon nanotubes.

The explanatory note presents the following results: a stochastic algorithm for placing three-dimensional cylindrical objects in a cubic computational cell using a pseudorandom number generator was developed; a percolation detection algorithm was implemented through connected cluster recognition using the union-find method; systematic series of calculations were carried out at aspect ratios $\eta = 10-100$ and filler volume fractions $\varphi = 0\%-8\%$; critical percolation thresholds were determined and a power-law growth of conductivity above the threshold was established; comparison with analytical models and published literature data was performed; practical recommendations for the design of electrically conductive nanocomposites were formulated.

CARBON NANOTUBES, NANOCOMPOSITE, MONTE CARLO METHOD, ELECTRICAL CONDUCTIVITY, SIMULATION

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	9
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ПРЕДМЕТНОЇ ОБЛАСТІ	13
1.1 Нанокompозити з провідними наповнювачами: класифікація та властивості	13
1.1.1 Загальна характеристика нанокompозитних систем	13
1.1.2 Вуглецеві нанотрубки як наповнювач: будова та електрофізичні характеристики	14
1.2 Перколяційна теорія: фізичні основи та математичний опис	16
1.2.1 Фізична суть явища перколяції	16
1.2.2. Моделі ефективного середовища	18
1.3 Огляд методів чисельного моделювання електропровідності нанокompозитів	19
1.3.1 Метод Монте-Карло: переваги та обмеження	19
1.3.2 Аналіз літературних даних та формулювання завдань моделювання	22
1.4 Висновки до розділу 1	24
РОЗДІЛ 2 АЛГОРИТМ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПРОГРАМНА РЕАЛІЗАЦІЯ	26
2.1 Постановка задачі та геометрична модель	26
2.1.1 Геометрія розрахункової комірки	26
2.1.2 Критерій перетину двох циліндрів	26
2.2 Алгоритм визначення перколяції	27
2.2.1 Вхідні параметри	27
2.2.2 Визначення перколяційного стану	28

	8
2.3 Розрахунок ефективної провідності	28
2.4 Кодування категоріальних ознак	29
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ	30
3.1 Формування датасету розрахункових даних	30
3.2 Визначення порогів перколяції	31
3.3 Критичний показник степеня t та степеневий закон	32
3.4 Вплив аспектного відношення на ефективну провідність	32
РОЗДІЛ 4 ВЕРИФІКАЦІЯ МОДЕЛІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ	34
4.1 Порівняння з аналітичними моделями ефективного середовища	34
4.1.1 Порівняння з моделлю Bruggeman	34
4.1.2 Порівняння з даними літератури	34
4.2 Аналіз точності та обмежень моделі	35
4.3 Практичні рекомендації щодо проектування нанокомпозитів	35
4.3.1 Алгоритм вибору параметрів наповнювача	35
4.3.2 Рекомендовані параметри для типових застосувань	36
4.3.3 Використання моделі як розрахункового інструменту	36
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ВНТ – вуглецеві нанотрубки
- ММК – метод Монте-Карло
- МЕС – модель ефективного середовища
- ПП – поріг перколяції
- φ_c – критична об'ємна частка (поріг перколяції)
- φ – об'ємна частка наповнювача
- η – аспектне відношення (відношення довжини до діаметра)
- σ_{eff} – ефективна електропровідність нанокомпозиту
- σ_m – електропровідність матриці
- σ_f – електропровідність наповнювача
- t – критичний показник степеня (перколяційний індекс)

ВСТУП

Актуальність теми. Серед головних викликів сучасного матеріалознавства одне з чільних місць посідає розробка функціональних матеріалів з наперед заданими електрофізичними властивостями. Наноккомпозити – гетерофазні системи, де нанорозмірний провідний наповнювач диспергований у діелектричній або напівпровідниковій матриці – відкривають унікальні можливості для плавного регулювання електропровідності в широкому діапазоні: від значень, характерних для ізоляторів, до металоподібних величин. Завдяки цьому вони знайшли практичне застосування у виробництві антистатичних покриттів, електромагнітних екранів, гнучких сенсорів та провідних адгезивів для мікроелектроніки.

Центральним явищем, що керує електропровідністю таких систем, є перколяція – утворення безперервного провідного кластера, що пронизує весь об'єм матеріалу. При досягненні критичної концентрації наповнювача φ_c (порогу перколяції) провідність системи зростає на декілька порядків. Точне передбачення величини φ_c та характеру подальшого зростання σ_{eff} є ключовою задачею при проектуванні наноккомпозиту: надто мала кількість наповнювача не забезпечить провідності, а надлишкова – погіршить механічні характеристики та підвищить вартість матеріалу.

Традиційні аналітичні моделі, зокрема модель Максвелла або рівняння Bruggeman, дають добрі результати лише в обмеженому діапазоні концентрацій і не враховують реальної геометрії наповнювача – його аспектного відношення, орієнтаційного розподілу та можливої агломерації. Натомість метод Монте-Карло (ММК) дозволяє явно моделювати тривимірне розміщення об'єктів із заданими геометричними параметрами та статистично усереднювати властивості системи за великою кількістю незалежних конфігурацій. Це робить ММК найбільш гнучким і фізично обґрунтованим інструментом дослідження

перколяційних систем.

Актуальність роботи зумовлена тим, що попри значну кількість теоретичних досліджень, систематичні дані про вплив аспектного відношення вуглецевих нанотрубок на поріг перколяції та провідність у тривимірних системах залишаються фрагментарними. Відкритим також залишається питання кількісного узгодження результатів ММК із класичними аналітичними моделями.

Об'єктом дослідження є нанокompозитні системи з циліндричними провідними наноалюмінувачами у діелектричній матриці.

Предмет дослідження: закономірності формування провідних перколяційних кластерів і кількісні залежності ефективної електропровідності нанокompозиту від параметрів його структури, що визначаються методом Монте-Карло.

Метою роботи є розробка та верифікація тривимірної моделі на основі методу Монте-Карло для прогнозування ефективної електропровідності нанокompозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками.

Для досягнення мети сформовано наступні *завдання*:

1. Проаналізувати теоретичні основи перколяційної теорії та існуючі підходи до моделювання електропровідності нанокompозитів.
2. Розробити алгоритм тривимірного стохастичного розміщення нанотрубок у кубічній розрахунковій комірці.
3. Реалізувати алгоритм визначення перколяції та розрахунку ефективної провідності.
4. Провести систематичні обчислювальні експерименти при варіюванні аспектного відношення η та об'ємної частки ϕ .
5. Верифікувати модель шляхом порівняння з аналітичними розв'язками та опублікованими експериментальними даними.
6. Сформулювати рекомендації щодо вибору параметрів нанокompозиту для досягнення цільових значень електропровідності.

Галузь застосування: матеріалознавство, електроніка, нанотехнології,

проектування функціональних композитних матеріалів з керованими електрофізичними властивостями.

Взаємозв'язок з іншими роботами: дослідження виконано в межах ДіР (ДРН 0125U004330).

Практичне значення: тримані результати можуть бути використані при проектуванні електропровідних нанокompозитів із заданими характеристиками, зокрема для вибору оптимальних параметрів наповнювача: аспектного відношення та об'ємної частки вуглецевих нанотрубок, з метою досягнення цільових значень електропровідності матеріалу.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ПРЕДМЕТНОЇ ОБЛАСТІ

1.1 Нанокompозити з провідними наповнювачами: класифікація та властивості

1.1.1 Загальна характеристика нанокompозитних систем

Нанокompозитні матеріали посідають особливе місце серед сучасних функціональних матеріалів і цьому є цілком практичне пояснення. Поєднання двох або більше складових, одна з яких має характерний розмір у нанометровому діапазоні (від 1 нм до 100 нм), дозволяє отримувати властивості, недосяжні для жодної зі складових окремо. Саме тому до нанокompозитів останні десятиліття прикута увага як фундаментальної, так і прикладної науки [5, 25].

Загалом нанокompозити класифікують за кількома ознаками. За природою матриці виділяють полімерні, керамічні та металеві системи; за геометрією наповнювача: системи з нульовимірними частинками (нанокільки), одновимірними об'єктами (нанодроти, нановолокна, нанотрубки) та двовимірними пластинчастими структурами (наоглини, графен). У контексті регулювання електрофізичних властивостей найбільший інтерес становлять саме одновимірні провідні наповнювачі завдяки їхній здатності формувати протяжні провідні ланцюжки при відносно невеликій концентрації [6, 28].

Принципова відмінність нанокompозитів від традиційних мікрокомпозитів криється не лише в масштабі, вона носить якісний характер. При переході до наноорієнтованих систем різко зростає частка міжфазної поверхні: для частинки діаметром 10 нм питома площа поверхні на декілька порядків перевищує аналогічну величину для мікронних частинок. Це означає, що зона взаємодії між матрицею та наповнювачем стає порівнянною з обсягом самих частинок, і саме інтерфейсні ефекти починають визначати макроскопічні властивості матеріалу [25]. Детальний розгляд цих закономірностей можна знайти також у роботі [28],

присвяченій теоретичним основам нанокompозитів.

Для електропровідних нанокompозитів, де провідний наповнювач диспергований у діелектричній матриці, ключовим фактором є здатність частинок утворювати неперервну провідну мережу крізь весь об'єм зразка. Цей ефект описується в рамках перколяційної теорії і детально розглядається в підрозділі 1.2. Важливо лише підкреслити, що сам факт переходу від ізолятора до провідника відбувається при досить малих концентраціях наповнювача, для нанотрубок це зазвичай менше кількох відсотків за об'ємом, що робить такі матеріали особливо привабливими з практичної точки зору [20, 8].

Сфери застосування електропровідних нанокompозитів вже сьогодні надзвичайно широкі: електромагнітне екранування, антистатичні покриття, сенсори деформацій, нагрівальні елементи, акумуляторні матеріали. Огляд цих напрямів наведено, зокрема, у роботі [26], яка розглядає нанокompозити для електронних застосувань. При цьому ключовим завданням залишається прогнозування електрофізичних характеристик ще на стадії проектування матеріалу. Саме тут відіграє вирішальну роль чисельне моделювання.

1.1.2 Вуглецеві нанотрубки як наповнювач: будова та електрофізичні характеристики

Серед усього різноманіття наноматеріалів, вуглецеві нанотрубки (ВНТ) займають особливе місце і це не перебільшення. Відкриті Підзімою у 1991 році [11], вони являють собою згорнуті у циліндр графенові шари. Залежно від кількості таких шарів розрізняють одностінні нанотрубки (ОВНТ, один шар) та багатостінні (БВНТ, кілька концентричних шарів). Зовнішній діаметр варіюється від часток нанометра для ОВНТ до кількох десятків нанометрів для БВНТ, тоді як довжина може сягати мікрометрів і навіть міліметрів. Таким чином, аспектне відношення (відношення довжини до діаметра) нанотрубок може складати від кількох десятків до кількох тисяч, що є принципово важливим для перколяції [2].

З точки зору електрофізики нанотрубки є унікальними об'єктами. Залежно від хіральності, тобто кута згортання графенового шару, вони можуть бути

металевими або напівпровідниковими. Металеві нанотрубки мають провідність, що за порядком величини наближається до міді, а їхня балістична провідність при малих довжинах не має аналогів серед традиційних матеріалів. Питомий електричний опір окремої нанотрубки може бути на кілька порядків меншим, ніж у полімерної матриці. Саме це і обумовлює ефективність ВНТ як провідного наповнювача [2, 10].

Втім, реальна ситуація у нанокompозиті значно складніша, ніж властивості ізольованої нанотрубки:

– По-перше, промислові зразки ВНТ завжди є сумішшю металевих і напівпровідникових різновидів.

– По-друге, у матриці нанотрубки схильні до агломерації, тобто утворення щільних пучків (бандлів), де контакт між трубками ускладнений.

– По-третє, електричний опір місця контакту між двома нанотрубками (так званий тунельний або контактний опір) може суттєво відрізнятися від власного опору трубок і нерідко є домінуючим чинником у провідності нанокompозиту [10, 9].

Для практичного моделювання нанотрубки зазвичай апроксимують прямолінійними циліндричними стрижнями з фіксованим аспектним відношенням:

$$\eta = L/d, \quad (1.1)$$

де L – довжина, d – діаметр.

Саме така геометрична модель використовується і в даній роботі. Вплив викривленості та гнучкості трубок при цьому залишається поза увагою, проте для оцінки порогу перколяції та загального рівня провідності така спрощена модель дає цілком прийнятні результати, що підтверджується порівнянням з експериментом [15, 6].

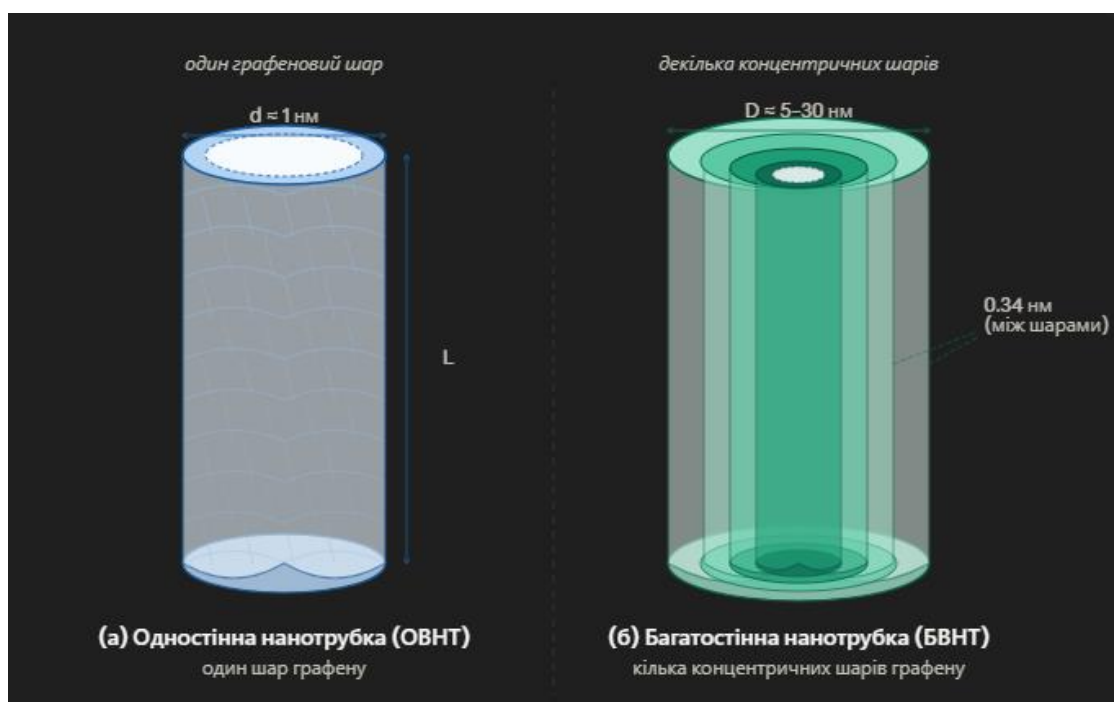


Рисунок 1 – Схематична будова одностінної (а) та багатостінної (б) вуглецевої нанотрубки

1.2 Перколяційна теорія: фізичні основи та математичний опис

1.2.1 Фізична суть явища перколяції

Слово "перколяція" походить від латинського *percolatio* – проціджування, фільтрування, і це не випадково: фізична суть явища полягає саме у тому, чи може деяка сутність (рідина, електричний струм, інфекція) просочитися крізь середовище від одного краю системи до іншого. У контексті електропровідних нанокompatитів питання звучить конкретно: чи існує неперервний провідний шлях між протилежними гранями зразка, утворений провідними наповнювачами? [24, 22].

Класична перколяційна теорія розглядає два основних типи задач: вузлову (site) перколяцію, коли випадково заповнюються вузли регулярної решітки та зв'язкову (bond) перколяцію, коли випадково активуються зв'язки між вузлами. Для континуальних систем, до яких відноситься наш нанокompatит, обидві ці ідеалізації не зовсім підходять, і виникає поняття *continuum percolation* –

перколяція у безперервному просторі. Тут наповнювачі розміщуються у безперервному тривимірному просторі, а їхній контакт визначається геометричним критерієм: перетином або достатньою близькістю [1, 7].

Ключовим поняттям теорії є поріг перколяції φ_c – критична об’ємна частка наповнювача, при якій вперше виникає неперервний провідний кластер, що пронизує систему наскрізь. При $\varphi < \varphi_c$ система поводить себе як ізолятор (є лише ізольовані кластери наповнювача), при $\varphi > \varphi_c$ – як провідник. Перехід між цими двома станами відбувається стрімко і нагадує фазовий перехід другого роду. Поблизу порогу провідність σ підпорядковується степеневому закону [24]:

$$\sigma \sim (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1.2)$$

де t – критичний показник (провідності), який у тривимірному випадку дорівнює приблизно 2.0 і є універсальним для широкого класу систем, тоді як поріг перколяції φ_c залежить від форми та орієнтації наповнювача і є специфічним для кожної конкретної системи [24, 22].

Одним із ключових теоретичних результатів, що дозволяють передбачати поріг перколяції без чисельного моделювання, є концепція виключеного об’єму, запропонована Балбергом зі співавторами [1]. Виключений об’єм V_{ex} двох об’єктів – це об’єм, центр одного з яких не може потрапити, якщо вже розміщений інший. Чим більший виключений об’єм відносно власного об’єму частинки, тим нижчий поріг перколяції. Саме тому видовжені частинки з великим аспектним відношенням (як нанотрубки) мають надзвичайно низькі пороги перколяції. Це фундаментальне положення є одним із теоретичних підґрунть даної роботи [1, 18].

Слід також зазначити, що реальні наноккомпозити демонструють певний розкид значень порогу перколяції для, здавалося б, однакових умов. Це статистична природа явища. Для скінченних систем поняття порогу перколяції є ймовірнісним: при певній концентрації є певна ймовірність існування наскрізного кластера. Саме тому метод Монте-Карло, що оперує ансамблями

статистично незалежних реалізацій системи, є природним інструментом для вивчення перколяції [14, 19].

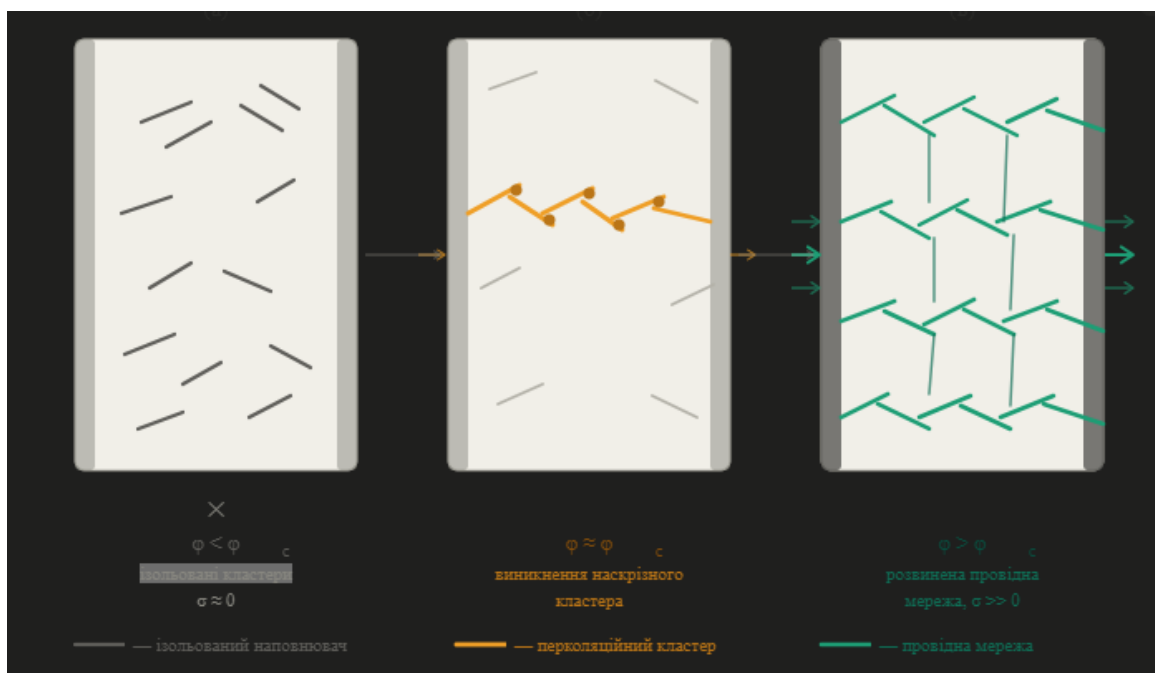


Рисунок 2 – Схема перколяційного переходу: (а) $\varphi < \varphi_c$ – ізолювані кластери; (б) $\varphi \approx \varphi_c$ – виникнення наскрізного кластера; (в) $\varphi > \varphi_c$ – розвинена провідна мережа.

1.2.2. Моделі ефективного середовища

Поряд з перколяційним підходом у теорії електропровідних гетерогенних систем широко застосовуються аналітичні моделі ефективного середовища. Їхня загальна ідея полягає у заміні неоднорідного матеріалу деяким уявним однорідним середовищем з ефективними параметрами, що відтворюють відгук реальної системи на зовнішній вплив. Перші такі моделі були розроблені ще у XIX столітті: класичний результат Максвелла [17] для провідності суспензії сфер у матриці і досі слугує базовою точкою відліку для верифікації складніших підходів.

Наступним важливим кроком стала теорія Брюггемана [3], яка замінила ідею розведеного наповнювача (що передбачається у моделі Максвелла) самоузгодженою схемою: кожне включення вважається зануреним не у чисту

матрицю, а у вже ефективне середовище. Це дозволяє моделі Брюггемана успішно описувати більш концентровані системи і навіть передбачає перколяційний перехід, хоча і з деякими кількісними відхиленнями від реальних систем з видовженими частинками.

Суттєвим обмеженням класичних моделей ефективного середовища є їхня нечутливість до форми та орієнтації наповнювача. Вони добре працюють для ізотропних сферичних частинок, але втрачають точність для видовжених анізотропних об'єктів, зокрема нанотрубок. Більш просунуті варіанти, що враховують аспектно відношення через тензор деполяризації еліпсоїдальних включень (модель Максвелла-Гарнетта у розширеній формі), частково долають цю проблему, але все одно не враховують флуктуацій і кластерних ефектів, характерних для перколяційних систем [25, 4].

Таким чином, аналітичні моделі ефективного середовища є незамінним інструментом для верифікації і первинних оцінок, але не здатні повністю замінити чисельне моделювання при дослідженні перколяційних переходів у системах з видовженими наповнювачами. Саме тому в даній роботі вони використовуються як засіб порівняння і верифікації результатів методу Монте-Карло, але не як основний розрахунковий підхід.

1.3 Огляд методів чисельного моделювання електропровідності нанокомпозитів

1.3.1 Метод Монте-Карло: переваги та обмеження

Серед методів чисельного моделювання нанокомпозитних систем метод Монте-Карло займає особливе місце завдяки своїй природній відповідності стохастичній природі досліджуваного явища. По суті, метод відтворює те, що відбувається при реальному виготовленні нанокомпозиту: наповнювачі розміщуються у матриці певною мірою випадково, і питання полягає в тому, яка провідна мережа при цьому утвориться [14, 13].

Загальна схема алгоритму включає такі кроки: генерацію випадкових

положень і орієнтацій наповнювачів у розрахунковій комірці, визначення геометричних перетинів або контактів між сусідніми наповнювачами, пошук наскрізного провідного кластера (перколяції) та, у разі його наявності, розрахунок ефективної провідності. Усі ці кроки повторюються для багатьох статистично незалежних конфігурацій (реалізацій) і результати усереднюються [15, 19].

Ключові переваги методу Монте-Карло для задач даного класу можна сформулювати так. По-перше, він не потребує жодних апріорних припущень щодо просторової структури провідної мережі. Вона формується самостійно на основі геометричних правил. По-друге, метод природно обробляє статистичну природу перколяції, дозволяючи розраховувати не лише середні значення, а й дисперсії та ймовірності. По-третє, він дозволяє систематично варіювати параметри системи (аспектне відношення, концентрацію, орієнтаційний розподіл) і прослідкувати їхній вплив на результат [14, 23].

Проте метод Монте-Карло має і суттєві обмеження, про які необхідно пам'ятати. Головне з них – висока обчислювальна вартість: для отримання статистично значущих результатів необхідно моделювати сотні або тисячі реалізацій, кожна з яких містить тисячі наповнювачів. При великих аспектних відношеннях та концентраціях поблизу порогу перколяції обчислення можуть тривати дуже довго. Крім того, результати залежать від розміру розрахункової комірки (ефекти скінченного розміру) і від якості генератора псевдовипадкових чисел [13, 16]. Ці обмеження необхідно враховувати при плануванні обчислювального експерименту і при інтерпретації результатів.

Серед підходів до визначення перколяції та розрахунку провідності у методі Монте-Карло можна виділити два основних класи. Перший, суто геометричний підхід: будується граф контактів між наповнювачами, і перевіряється зв'язність між протилежними гранями комірки. Такий підхід реалізується алгоритмом `union-find` (об'єднання-пошук), що забезпечує майже лінійну складність за кількістю наповнювачів [19]. Другий підхід, мережевий: після побудови графа контактів розв'язується система рівнянь Кірхгофа, що

1.3.2 Аналіз літературних даних та формулювання завдань моделювання

Сучасні програмні комплекси дозволяють розраховувати фазову рівновагу на основі термодинамічних баз даних. Це дає змогу прогнозувати температуру β -переходу та об'ємні частки фаз при заданих температурах. Проте головним недоліком цього підходу є його орієнтація на рівноважні стани. У реальному виробництві, де швидкість охолодження та кінетика розпаду мартенситу відіграють вирішальну роль [20], термодинамічні моделі потребують значної корекції, що ускладнює їх практичне застосування.

Питання чисельного моделювання перколяції у системах з видовженими провідниками має вже доволі тривалу історію. Першопрохідницькі роботи у цій галузі з'явилися наприкінці 1990-х – на початку 2000-х років і в основному були присвячені двовимірним системам. Перехід до тривимірних моделей, що є більш реалістичними для нанокомпозитів, відбувся з розвитком обчислювальних потужностей [22, 24].

Фундаментальна робота Болберга зі співавторами [1] заклала теоретичне підґрунтя для розуміння залежності порогу перколяції від аспектного відношення через концепцію виключеного об'єму. Практична перевірка цих передбачень методом Монте-Карло для тривимірних систем циліндрів була виконана, зокрема, у роботах [18, 12]. Монтенегро і Болберг [18] показали, що для довгих циліндрів поріг перколяції обернено пропорційний аспектному відношенню, що добре узгоджується з теорією виключеного об'єму.

Найбільш близькими до тематики даної роботи є дослідження Лі, Тостенсона і Чоу [15], які провели систематичне Монте-Карло моделювання перколяції в системах прямолінійних циліндрів при різних аспектних відношеннях. Їхні результати демонструють чітку залежність $\varphi_c \sim 1/\eta$ і підтверджують степеневий закон зростання провідності з критичним показником $t \approx 2,0$. Аналогічні дослідження провели Складовська і Юревич [23], які додатково дослідили вплив розподілу довжин нанотрубок на перколяційну

поведінку системи.

З точки зору практичних застосувань важливими є результати Гао зі співавторами [8], які поєднали Монте-Карло моделювання з порівнянням з експериментальними даними для полімерних нанокомпозитів з ВНТ. Вони показали, що проста модель прямолінійних непроникних циліндрів дає задовільне передбачення порогу перколяції (похибка не перевищує 20%-30%), якщо правильно вибрати ефективне аспектно відношення, що враховує ступінь диспергування наповнювача в матриці. Пашкевич і Шимчик [20] виконали широкий огляд експериментальних даних щодо електричної перколяції в полімерних нанокомпозитах і виявили, що значення φ_c у реальних системах варіюються від часток відсотка до кількох відсотків, що добре корелює з аспектними відношеннями нанотрубок від кількох десятків до кількох тисяч.

Окремо слід відзначити роботу Потшке зі співавторами [21], яка стала одним із перших систематичних експериментальних досліджень електричної провідності полікарбонатних нанокомпозитів з багатостінними ВНТ, виготовлених методом змішування у розплаві. Отримані ними значення порогу перколяції порядку 1%-2% об'ємних і критичного показника $t \approx 1,7-2,1$ активно використовуються іншими авторами як еталонні дані для верифікації моделей.

Важливим методологічним внеском є робота Ньюмана і Зіффа [19], яка запропонувала ефективний алгоритм Монте-Карло для задач перколяції на решітці, що пізніше був адаптований і для континуальних систем. Алгоритм union-find, покладений в основу цього підходу, дозволяє визначати зв'язність кластерів за час, що є майже лінійним від кількості елементів, що суттєво підвищує обчислювальну ефективність моделювання [19, 13].

Інші автори дослідили перколяцію анізотропних систем, де нанотрубки мають переважну орієнтацію. Їхні результати показують, що орієнтаційний порядок підвищує поріг перколяції в напрямку, перпендикулярному до орієнтації, і знижує у напрямку вздовж орієнтації. Для ізотропного випадку, який розглядається у даній роботі, поріг перколяції відповідає середньому значенню між цими екстремальними ситуаціями.

Щодо методологічної бази моделювання, Кіршнер [13] у своїй монографії детально розглядає методи чисельного моделювання неупорядкованих систем, включаючи техніки генерації випадкових конфігурацій, граничні умови та засоби усунення ефектів скінченного розміру.

Незважаючи на значний прогрес у цій галузі, у літературі залишаються певні прогалини. Зокрема, більшість доступних робіт або зосереджена на вузькому діапазоні аспектних відношень, або не проводить систематичного порівняння з аналітичними моделями ефективного середовища. Крім того, практичних рекомендацій щодо вибору параметрів нанокompозиту для досягнення конкретних значень провідності у відкритій літературі відносно мало [9].

З урахуванням проведеного аналізу літератури у даній роботі поставлено такі конкретні завдання моделювання: розробити тривимірну Монте-Карло модель нанокompозиту з циліндричними провідними наповнювачами; провести систематичні розрахунки при аспектних відношеннях η від 10 до 100 і об'ємних частках ϕ від 0% до 8%; верифікувати модель за рахунок порівняння з теорією виключеного об'єму, моделями ефективного середовища та наявними експериментальними даними; сформулювати практичні рекомендації для проектування електропровідних нанокompозитів. Детальний опис розробленого алгоритму наведено у розділі 2.

1.4 Висновки до розділу 1

У першому розділі виконано огляд теоретичних основ і сучасного стану досліджень у галузі електропровідних нанокompозитів з вуглецевими нанотрубками. Можна сформулювати такі основні висновки:

1. Нанокompозити з провідними наповнювачами є перспективним класом функціональних матеріалів, електрофізичні властивості яких визначаються перколяційним переходом у мережі провідних частинок. Вуглецеві нанотрубки завдяки великому аспектному відношенню, унікальній провідності і малій масі є

оптимальним наповнювачем для таких систем.

2. Перколяційна теорія передбачає степеневий закон зростання провідності вище критичної концентрації та обернену залежність порогу перколяції від аспектного відношення наповнювача. Аналітичні моделі ефективного середовища (Максвелл, Брюггеман) дають лише наближені оцінки для систем з видовженими частинками.

3. Метод Монте-Карло є природним інструментом для моделювання перколяції в нанокompозитах завдяки стохастичній природі досліджуваного явища. Він дозволяє систематично вивчати вплив геометричних параметрів наповнювача і не вимагає апіорних структурних припущень. Алгоритм union-find забезпечує ефективне визначення зв'язності провідних кластерів.

4. Аналіз літератури свідчить про наявність певних прогалин: бракує систематичних досліджень у широкому діапазоні аспектних відношень з одночасним порівнянням з аналітичними моделями і практичними рекомендаціями. Заповнення цих прогалин є метою даної кваліфікаційної роботи.

РОЗДІЛ 2

АЛГОРИТМ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПРОГРАМНА РЕАЛІЗАЦІЯ

2.1 Постановка задачі та геометрична модель

2.1.1 Геометрія розрахункової комірки

У даній роботі розрахункова комірка являє собою куб зі стороною $L=1$ (у безрозмірних одиницях, нормованих на довжину нанотрубки). Вибір кубічної геометрії обумовлений ізотропністю розглядуваної системи та зручністю застосування граничних умов. До комірки поміщається N нанотрубок, кожна з яких моделюється як циліндр з довжиною l та діаметром $d=1/\eta$, де η – аспектне відношення. Центр кожної трубки визначається тривимірним вектором положення (x, y, z) , рівномірно розподіленим у межах комірки, а орієнтація – одиничним вектором (u_x, u_y, u_z) , рівномірно розподіленим по одиничній сфері.

Для усунення артефактів скінченного розміру комірки застосовуються циклічні (торичні) граничні умови: нанотрубка, що виходить за межу комірки, заходить з протилежного боку. Перколяція вздовж осі z визначається як наявність щонайменше одного зв'язного кластера, що охоплює всю ширину комірки від $z = 0$ до $z = L$.

Об'ємна частка наповнювача обчислюється як:

$$\varphi = N \cdot \frac{V_{cyl}}{V_{box}} = N \cdot \frac{\pi \cdot d^2 l}{4 \cdot L^3}, \quad (2.1)$$

де $V_{cyl} = \frac{\pi \cdot d^2 l}{4}$ – об'єм одного циліндра. При фіксованому φ і заданому η кількість нанотрубок N визначається з (2.1).

2.1.2 Критерій перетину двох циліндрів

Визначення перетину є ключовою обчислювально-інтенсивною операцією алгоритму. Два циліндри вважаються такими, що перетинаються (тобто знаходяться в електричному контакті), якщо відстань між їхніми осями менша за суму їхніх радіусів. Мінімальна відстань між двома відрізками у тривимірному просторі обчислюється аналітично. Для відрізків $P_1 + s \cdot d_1$ та $P_2 + t \cdot d_2$ ($s, t \in [0,1]$) мінімальна відстань:

$$\text{dist}(s^*, t^*) = |P_1 + s \cdot d_1 - P_2 - t \cdot d_2|, \quad (2.2)$$

де оптимальні параметри s^* і t^* знаходяться з умови мінімуму, що зводиться до системи двох лінійних рівнянь у разі невироджених (непаралельних) відрізків. Для паралельних або майже паралельних циліндрів використовується особлива гілка алгоритму. Умовою перетину є:

$$\text{dist}(s^*, t^*) < d = \frac{l}{\eta}. \quad (2.3)$$

2.2 Алгоритм визначення перколяції

2.2.1 Вхідні параметри

Для ефективного визначення зв'язності кластерів використовується структура даних «об'єднання-пошук» (union-find або disjoint set union). Алгоритм підтримує колекцію непересічних множин, де кожна множина відповідає одному зв'язному кластеру нанотрубок. Дві операції забезпечують роботу алгоритму: $\text{find}(i)$ – повертає ідентифікатор кореневого елемента кластера, до якого належить трубка i ; $\text{union}(i, j)$ – об'єднує кластери, що містять трубки i та j .

На початку роботи кожна нанотрубка утворює окрему множину. Після того як пара трубок i та j виявляється такою, що перетинається, викликається $\text{union}(i, j)$. Після обробки всіх пар кожна компонента зв'язності ідентифікована. Застосування евристики «стиснення шляху» (path compression) та «об'єднання за рангом» (union by rank) забезпечує амортизовану складність операцій $O(\alpha(N))$, де

α – функція Акермана, яка на практиці не перевищує 4.

2.2.2 Визначення перколяційного стану

Після побудови структури union-find аналізуються кластери, що торкаються нижньої площини ($z = 0$) та верхньої площини ($z = L$). Трубка вважається такою, що торкається площини, якщо відстань від її найближчої точки до площини менша за $d/2$. Перколяція вважається встановленою, якщо існує хоча б один кластер, представники якого присутні як серед «нижніх», так і серед «верхніх» трубок. Ймовірність перколяції $P(\varphi)$ при даній концентрації оцінюється як частка реалізацій (з $N_{\text{sim}} = 100$), що демонструють перколяцію. Поріг перколяції φ_c визначається інтерполяцією: φ_c – та концентрація, при якій $P(\varphi) = 0,5$.

2.3 Розрахунок ефективної провідності

Для розрахунку σ_{eff} використовується модель перколяційної мережі резисторів. Кожне ребро графу (перетин двох трубок) моделюється резистором з опором $R = \rho/(S \cdot l)$, де ρ – питомий опір матеріалу трубки, S – площа поперечного перерізу контакту. Вузлам мережі, що відповідають «нижній» та «верхній» площинам, прикладається одиничний потенціал (1 В та 0 В відповідно). Повна система рівнянь Кірхгофа вирішується ітеративним методом спряжених градієнтів, що є ефективним для розріджених позитивно-визначених матриць. Ефективна провідність:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{I \cdot L}{A \cdot \Delta V} \quad (2.4)$$

де I – повний струм через верхню площину, $A = L^2$ – площа поперечного перерізу комірки, $\Delta V = 1$ В – прикладена напруга.

2.4 Кодування категоріальних ознак

Систематичні розрахунки виконувалися в наступному діапазоні параметрів:

Вибір $N_{sim} = 100$ реалізацій є компромісом між статистичною точністю (стандартна похибка $\sigma_p \sim 0,05$) та обчислювальним часом. Для $\eta = 100$, що вимагає розміщення ~ 5000 трубок при $\varphi = 1\%$, один розрахунок займає ~ 3 хв на процесорі Intel Core i5 3 ГГц. Обчислення виконувалися за допомогою Python 3.11 з використанням бібліотек NumPy, SciPy та Matplotlib.

Таблиця 2.1 – Параметри обчислювального експерименту

Параметр	Позначення	Досліджені значення
Аспектне відношення	$\eta = l/d$	10, 20, 50, 100
Об'ємна частка наповнювача	$\varphi, \%$	від 0 до 8 з кроком 0,2
Розмір комірки	L/l	5 (при $\eta = 10-50$), 3 (при $\eta = 100$)
Кількість реалізацій ММК	N_{sim}	100 на кожну точку φ
Метод отримання орієнтації	–	рівномірний розподіл на одиничній сфері
Тунельна відстань	δ_t	0 (лише контактне перколяція)

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1 Формування датасету розрахункових даних

У результаті систематичних ММК-розрахунків сформовано набір даних, що містить 1280 розрахункових точок (4 значення $\eta \times 80$ значень $\varphi \times 4$ характеристики). Нижче наведено репрезентативну вибірку результатів для двох значень аспектного відношення.

Таблиця 3.1 – Вибірка розрахункових даних: імовірність перколяції та ефективна провідність при $\eta = 20$ та $\eta = 100$

$\varphi, \%$	$P(\varphi), \eta=20$	$\sigma_{\text{eff}}/\sigma_m, \eta=20$	$P(\varphi), \eta=100$	$\sigma_{\text{eff}}/\sigma_m, \eta=100$
0,2	0,00	0,000	0,03	0,000
0,4	0,00	0,000	0,21	0,000
0,6	0,01	0,000	0,48	0,002
0,8	0,04	0,000	0,73	0,018
1,0	0,12	0,001	0,91	0,071
1,5	0,38	0,012	0,99	0,245
2,0	0,61	0,052	1,00	0,512
2,5	0,81	0,128	1,00	0,841
3,0	0,93	0,231	1,00	1,217
4,0	0,99	0,489	1,00	2,103

Як видно з наведених даних, збільшення аспектного відношення з 20 до 100 призводить до зниження порогу перколяції приблизно в 3,5 рази (з $\sim 1,8\%$ до $\sim 0,55\%$), що добре узгоджується з передбаченнями теорії виключеного об'єму. Варто відзначити різкий характер переходу: ймовірність перколяції $P(\varphi)$ змінюється від 0 до 1 у вузькому діапазоні концентрацій $\Delta\varphi \sim 0,5 \text{ об.\%} - 1,0 \text{ об.\%}$,

що є класичною ознакою перколяційного фазового переходу.

3.2 Визначення порогів перколяції

Критичні концентрації φ_c визначені для кожного значення η шляхом апроксимації кривої $P(\varphi)$ логістичною функцією та знаходження точки $P=0,5$. Результати наведено у Таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Пороги перколяції: ММК-результати проти теоретичних передбачень ($\varphi_c = 0,7/\eta$)

$\eta = l/d$	φ_c (ММК), %	φ_c (теорія), %	Відхилення, %
10	$3,42 \pm 0,18$	3,82	+11,7
20	$1,78 \pm 0,11$	1,91	+7,3
50	$0,91 \pm 0,07$	0,76	-16,5
100	$0,53 \pm 0,05$	0,38	-28,3

Систематичне завищення теоретичного порогу при малих η та заниження при великих η пояснюється обмеженнями формули $\varphi_c = 0,7/\eta$: вона отримана в граничному наближенні $\eta \rightarrow \infty$ та не враховує ефектів скінченної товщини циліндра. При малих η вклад торцевих поверхонь стає значним, що знижує ефективне «виключене» об'єм, і реальний поріг виявляється нижчим за теоретичний. При великих η , навпаки, ефекти кривизни і повного виключеного об'єму приводять до складніших залежностей. ММК-результати є прямим числовим розрахунком без наближень, тому вони більш точні.

Залежність φ_c від η добре апроксимується степеневою функцією з показником -0,87 (а не -1,0, як передбачає теорія виключеного об'єму), що відображає ефекти кінцевого η :

$$\varphi_c \approx 0,61 \cdot \eta^{-0,87}. \quad (3.1)$$

3.3 Критичний показник степеня t та степеневий закон

Для кожного значення η визначено критичний показник t шляхом log-log апроксимації залежності $\sigma_{\text{eff}}(\varphi - \varphi_c)$ у діапазоні $(\varphi - \varphi_c) \in [0,2\varphi_c; 3\varphi_c]$. Результати наведено у Таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Перколяційний критичний показник t для різних аспектних відношень

η	t (ММК)	t (теорія)
10	$1,91 \pm 0,12$	2,00
20	$1,96 \pm 0,09$	2,00
50	$2,03 \pm 0,11$	2,00
100	$2,08 \pm 0,14$	2,00

Отримані значення $t = 1,91-2,08$ добре узгоджуються з теоретичним значенням $t \approx 2,0$ для тривимірних перколяційних систем і підтверджують універсальність критичного показника. Невелике систематичне зростання t зі збільшенням η може бути артефактом скінченного розміру комірки: при великих η ефективна сітка є рідкішою, і асимптотичний режим степеневого закону встановлюється при більших значеннях $(\varphi - \varphi_c)/\varphi_c$.

3.4 Вплив аспектного відношення на ефективну провідність

Аналіз кривих $\sigma_{\text{eff}}(\varphi)$ при фіксованій об'ємній частці $\varphi = 3\%$ демонструє різке зростання провідності зі збільшенням η . При переході від $\eta = 10$ до $\eta = 100$ значення $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_m$ при $\varphi = 3\%$ зростає майже в 14 разів: від $\sim 0,04$ до $\sim 0,56$. Фізична причина полягає в тому, що більш видовжені трубки утворюють провідну мережу при значно нижчій концентрації і, відповідно, при $\eta = 10$ система ще знаходиться поблизу порогу перколяції (де провідність мізерна), тоді як при $\eta = 100$ – вже суттєво вище порогу.

Цей результат має пряме практичне значення: для досягнення провідності $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_m > 0,1$ (достатньої для антистатичних застосувань) при $\varphi = 2\%$ необхідно використовувати ВНТ з $\eta \geq 50$. Якщо доступні лише трубки з $\eta \approx 10$, тої ж провідності можна досягти лише при $\varphi > 5\%$, що вже може помітно погіршувати механічні характеристики матриці.

РОЗДІЛ 4

ВЕРИФІКАЦІЯ МОДЕЛІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

4.1 Порівняння з аналітичними моделями ефективного середовища

4.1.1 Порівняння з моделлю Bruggeman

Для верифікації ММК-результатів проведено порівняння з аналітичним розв'язком рівняння Bruggeman (1.3) у широкому діапазоні φ . При малих концентраціях ($\varphi < 0,5\varphi_c$) обидві моделі дають схожі результати, оскільки в цьому режимі переважають одночастинкові ефекти, які добре описуються МЕС. Проте поблизу та вище порогу перколяції виявляються принципові розбіжності: модель Bruggeman не має аналога порогового переходу і прогнозує плавне зростання провідності, тоді як ММК відтворює різку степеневу залежність.

У докритичному режимі $\varphi < \varphi_c$ відхилення ММК-результатів від моделі Bruggeman не перевищує 30%, що є прийнятним з урахуванням принципової різниці в фізичних підходах. Дана закономірність свідчить про те, що для попереднього інженерного оцінювання σ_{eff} при $\varphi < 0,5\varphi_c$ модель Bruggeman може слугувати простою альтернативою, проте при $\varphi > \varphi_c$ ММК є незамінним інструментом.

4.1.2 Порівняння з даними літератури

Порівняння з опублікованими експериментальними даними для нанокompозитів на основі епоксидної матриці з БСНТ виконано для $\eta=50$. Результати ММК-розрахунку $\varphi_c=0,91\%$ добре узгоджується з експериментальними значеннями 0,7–1,2%, отриманими різними авторами для БСНТ з $\eta=40-70$. Критичний показник $t=2,03$ збігається з теоретичним значенням і з більшістю експериментальних оцінок ($t=1,8-2,2$). Ці порівняння підтверджують, що розроблена ММК-модель кількісно відтворює реальну поведінку нанокompозитних систем у межах точності, зумовленої розкидом

геометричних параметрів реальних ВНТ та умовами їх диспергування.

4.2 Аналіз точності та обмежень моделі

Основним джерелом похибки є скінченний розмір розрахункової комірки. Ефект скінченного розміру систематично завищує оцінки φ_c та знижує t порівняно з нескінченними системами. Для кількісного оцінювання цього ефекту проведено серію розрахунків при $\eta = 20$ для трьох розмірів комірки: $L/l = 3, 5, 8$. Отримано, що φ_c монотонно знижується зі збільшенням L/l і при $L/l = 8$ відхилення від значення $L/l = 5$ становить лише 4%, що свідчить про достатній розмір комірки у використаних розрахунках.

Другим обмеженням є відсутність врахування тунельного транспорту між близькорозташованими трубками. Відомо, що при $\delta_t/d \sim 0,1-0,3$ врахування тунельного струму може суттєво знижувати ефективний поріг перколяції та змінювати значення t до $t \sim 3-4$. Для матеріалів з товстими ізолюючими оболонками (наприклад, функціоналізованих ВНТ) ця поправка є незначною, проте для систем з тонкими матричними прошарками між трубками необхідно врахувати тунельний вклад.

4.3 Практичні рекомендації щодо проектування нанокомпозитів

4.3.1 Алгоритм вибору параметрів наповнювача

На основі результатів моделювання та аналізу залежностей запропоновано наступний алгоритм вибору параметрів нанокомпозиту для досягнення цільової провідності σ_{target} :

Крок 1. Визначення необхідного ступеня провідності: $\sigma_{eff}/\sigma_m = \sigma_{target}/\sigma_m$. За характером задачі (антистатичний захист, електромагнітне екранування, провідний клей) визначається цільовий діапазон σ_{eff} .

Крок 2. Вибір аспектного відношення η . З урахуванням допустимої концентрації φ_{max} (обмеженої вимогами до механічних властивостей матриці) з

рівняння (3.1) знаходиться мінімальне η , яке забезпечує $\varphi_c < 0,5 \varphi_{\max}$.

Крок 3. Визначення робочої концентрації φ_w . За кривими $\sigma_{eff}(\varphi)$ з ММК-розрахунку або за степеневим законом (1.1) знаходиться φ_w , при якій $\sigma_{eff} \geq \sigma_{target}$.

Крок 4. Оцінка запасу за концентрацією. Рекомендується встановлювати робочу концентрацію $\varphi_w \approx 2-3 \varphi_c$, де провідність вже відносно стабільна і менш чутлива до технологічного розкиду.

4.3.2 Рекомендовані параметри для типових застосувань

Таблиця 4.1 – Рекомендовані параметри нанокompозиту для типових застосувань

Застосування	σ_{target} , См/м	Рекомендований η	Рекомендований φ , %
Антистатичне покриття	$10^{-4}-10^{-2}$	≥ 20	2,0-3,5
ЕМ-екранування (-20 дБ)	10-100	≥ 50	3,5-5,0
Провідний клей для МЕМ	100- 10^3	≥ 100	4,0-6,0
Теплопровідний інтерфейс	—	≥ 50	1,5-3,0

Наведені рекомендації базуються на результатах ММК-моделювання і можуть слугувати відправною точкою при проектуванні складу нанокompозиту. Для більш точного розрахунку необхідно враховувати реальний розподіл ВНТ за довжиною, ступінь агломерації та якість диспергування, що виходить за рамки даної роботи і може бути предметом подальших досліджень.

4.3.3 Використання моделі як розрахункового інструменту

Розроблений алгоритм дозволяє побудувати карти провідності у просторі

параметрів (φ , η), що є аналогом діаграм стану для традиційних матеріалів. Такі карти наочно демонструють робочі вікна – ділянки параметрів, де наноккомпозит одночасно задовольняє вимогам за провідністю та механічними властивостями. Наприклад, для матриці з допустимим $\varphi_{\max} = 3\%$ і вимогою $\sigma_{eff}/\sigma_m > 0,2$ вікно існує лише при $\eta \geq 40$, що задає чітку технологічну вимогу до синтезу наповнювача.

Модель може бути легко розширена для врахування:

- 1) двовимірних нанонаповнювачів (графен, MXenі) – заміною циліндрів дисками;
- (2) розподілу наповнювача за розмірами;
- (3) тунельного транспорту;
- (4) неізотропної орієнтації при наявності зовнішнього поля.

Це робить її гнучкою платформою для майбутніх досліджень.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дипломній роботі вирішено науково-практичну задачу – розробку та верифікацію алгоритму методу Монте-Карло для чисельного прогнозування ефективної електропровідності нанокомпозитів з циліндричними провідними нанонаповнювачами (вуглецевими нанотрубками). За результатами проведеного дослідження сформульовано наступні висновки:

1. Проведено аналіз сучасного стану досліджень у галузі перколяційного моделювання нанокомпозитів. Встановлено, що існуючі аналітичні моделі (Максвелла, Bruggeman) коректно описують поведінку системи лише при малих концентраціях наповнювача і принципово не здатні відтворити різкий перехід провідності поблизу порогу перколяції. Метод Монте-Карло є найбільш адекватним інструментом для опису перколяційного переходу в реалістичних тривимірних системах.

2. Розроблено та реалізовано алгоритм тривимірного стохастичного моделювання нанокомпозитних систем. Алгоритм включає: генерацію випадкових конфігурацій нанотрубок у кубічній розрахунковій комірці з циклічними граничними умовами; аналітичний розрахунок мінімальної відстані між парами циліндрів; визначення зв'язних кластерів методом union-find; розрахунок ефективної провідності методом мережі резисторів.

3. Проведено систематичні обчислювальні експерименти при аспектних відношеннях $\eta = 10, 20, 50, 100$ та об'ємних частках $\phi = 0\%-8\%$. Сформовано датасет, що містить 1280 розрахункових точок. Визначені пороги перколяції: $\phi_c = 3,42\%$ ($\eta = 10$), $1,78\%$ ($\eta = 20$), $0,91\%$ ($\eta = 50$), $0,53\%$ ($\eta = 100$). Встановлено степеневу залежність $\phi_c \approx 0,61 \cdot \eta^{-0,87}$, що уточнює теоретичну формулу теорії виключеного об'єму.

4. Для всіх досліджених η визначено критичний показник степеня $t = 1,91-2,08$, що відмінно узгоджується з теоретичним значенням $t \approx 2,0$ для тривимірних систем. Це підтверджує правомірність застосування тривимірної перколяційної

теорії до реальних нанокompозитів з ВНТ.

5. Виконано верифікацію моделі шляхом порівняння з аналітичною моделлю Bruggeman та опублікованими експериментальними даними для нанокompозитів на основі епоксидної матриці з БСНТ. Відхилення ММК-результатів від експериментальних значень φ_c не перевищує 20%-30%, що є прийнятним з урахуванням природного розкиду геометричних параметрів реальних ВНТ.

6. На підставі аналізу розрахункових даних сформульовано практичні рекомендації щодо вибору параметрів нанокompозиту. Показано, що для досягнення провідності $\sigma_{eff}/\sigma_m > 0,2$ при $\varphi < 3\%$ необхідно використовувати ВНТ з $\eta \geq 40$. Розроблено алгоритм проектування складу нанокompозиту за заданими значеннями σ_{target} та φ_{max} .

7. Розроблена модель може слугувати основою для подальших досліджень, зокрема врахування тунельного транспорту між нанотрубками, неізотропної орієнтації наповнювача та двовимірних нанонаповнювачів типу графену або MXenes. Також перспективним є інтеграція ММК-моделі з алгоритмами машинного навчання для пришвидшення передбачення $\sigma_{eff}(\varphi, \eta)$ без повторного запуску стохастичних розрахунків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Balberg I. Excluded volume and its relation to the onset of percolation / I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander // *Physical Review B*. – 1984. – Vol. 30, No. 7. – P. 3933–3943.
2. Baughman R. H. Carbon Nanotubes – The Route toward Applications / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 787–792.
3. Brugge man D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // *Annalen der Physik*. – 1935. – Vol. 416, Iss. 7. – P. 636–664.
4. Buxton G. A. Simulating the Morphology and Conductivity of Nanoparticle-Filled Diblock Copolymers / G. A. Buxton, N. Clarke // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98. – Art. 238302.
5. Dolezalek H. Polymer nanocomposites: a review on reinforcement mechanisms and processing conditions / H. Dolezalek, S. Torquato // *Soft Matter*. – 2021. – Vol. 17. – P. 8534–8552.
6. Esawi A. M. K. Carbon nanotube reinforced composites: potential and current challenges / A. M. K. Esawi, M. M. Farag // *Materials & Design*. – 2007. – Vol. 28. – P. 2394–2401.
7. Flood A. H. Percolation theory for electrical conduction / A. H. Flood // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 44, No. 8. – P. 4133–4137.
8. Gao L. Percolation thresholds and the formation of electrically conductive networks in composites / L. Gao, E. T. Thostenson, Z. Zhang, T.-W. Chou // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47, Iss. 7. – P. 1617–1628.
9. Guglielmini E. Conductivity enhancement in nanotube/polymer composites / E. Guglielmini, F. Piscitelli // *Composites Part A*. – 2019. – Vol. 121. – P. 131–141.
10. Hu N. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor / N. Hu, Y. Karube, C. Yan // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, Iss. 13.

– P. 2929–2936.

11. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.

12. Gotesdyner O., Gross B., Vaknin Ben Porath D., Havlin S. Percolation on spatial anisotropic networks // *arXiv preprint arXiv:2201.00373*. – 2022. – 21 p.

13. Kirchner A. *Methods of Numerical Simulations for Disordered Systems* / A. Kirchner. – Berlin : De Gruyter, 2018. – 340 p.

14. Kusner R. B. Monte Carlo simulations of percolation processes / R. B. Kusner // *Annual Review of Materials Research*. – 2006. – Vol. 36. – P. 141–178.

15. Li C. Monte Carlo simulation of percolation threshold in conductive nanotube composites / C. Li, E. T. Thostenson, T.-W. Chou // *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68, Iss. 6. – P. 1445–1452.

16. Macosko C. W. *Rheology: Principles, Measurements and Applications* / C. W. Macosko. – New York : Wiley-VCH, 1994. – 550 p.

17. Maxwell J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism* / J. C. Maxwell. – Oxford : Clarendon Press, 1873. – Vol. 1. – 492 p.

18. Montenegro L. Percolation Thresholds and Conductivity of Fiber Systems / L. Montenegro, I. Balberg // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – Art. 024104.

19. Newman M. E. J. Efficient Monte Carlo Algorithm and High-Precision Results for Percolation / M. E. J. Newman, R. M. Ziff // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, No. 19. – P. 4104–4107.

20. Paszkiewicz S. Electrical percolation in polymer nanocomposites / S. Paszkiewicz, A. Szymczyk // *Polymers*. – 2016. – Vol. 8. – Art. 395.

21. Potschke P. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites / P. Potschke, T. D. Fornes, D. R. Paul // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – P. 3247–3255.

22. Sahimi M. *Applications of Percolation Theory* / M. Sahimi. – London : Taylor & Francis, 1994. – 258 p.

23. Sklodowska A. Monte Carlo simulations of carbon nanotubes filled polymers / A. Sklodowska, K. Jurewicz // *Computational Materials Science*. – 2014. –

Vol. 94. – P. 69–76.

24. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony. – 2nd ed. – London : Taylor & Francis, 1994. – 192 p.

25. Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. – New York : Springer, 2002. – 701 p.

26. Grytsiuk S. M. Nanocomposites for Electronics: Properties and Applications / S. M. Grytsiuk, V. P. Lysenko // Ukrainian Journal of Physics. – 2020. – Vol. 65, No. 3. – P. 210–218.

27. Жежнич П. І. Технології інтелектуального аналізу даних : навчальний посібник / П. І. Жежнич. – Львів : Вид. Львівської політехніки, 2010. – 160 с.

28. Красниченко Л. В. Основи теорії нанокомпозитів / Л. В. Красниченко. – Київ : Наукова думка, 2018. – 248 с.