

О.В. Сопільник, А.Л. Мартинова

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПРОТІКАННЯ У  
ФТОРГРАФІТОВОМУ КОМПОЗИТІ**

*Анотація.* Створений програмний продукт, за допомогою якого проведено імітаційне моделювання процесу протікання у фторграфітовому композиті з урахуванням особливостей його структури. Результат роботи - програмна модель, що імітує процес електропровідності та визначає значення порогу протікання при його наявності.

*Ключові слова:* моделювання, композит, фторграфіт, поріг протікання, генератор випадкових чисел, MATLAB, матриця, масив.

**Вступ.** Великий інтерес при розробці високоенергетичних хімічних джерел струму викликає фторграфіт та його з'єднання типу  $C_xF$ , які можуть застосовуватись у якості катодів з теоретичною енергоемністю  $0,864 \text{ А} \cdot \text{год.}$  і одночасно задовольняють структурним і кінетичним вимогам: мають шарувату структуру, яка дозволяє з мінімальними кінетичними утрудненнями поглинати продукти відновлення і, крім того, вони не розчиняються в електролітах [1].

Найбільш перспективними тут вважають ковалентні з'єднання графіту, які синтезуються шляхом безпосереднього фторування при температурі  $360 - 630^\circ\text{C}$  зі створенням нової фази – фази включення. Внаслідок цього графітовий гексагональний шар втрачає свою індивідуальність: кут С-С-С стає менше  $120^\circ$ , набуває складчасту форму; фтор також розширює відстань між шарами, яка збільшується з  $3,34\text{Е}$  до  $5,85\text{Е}$ , що в цілому суттєво зменшує електропровідність і  $C_xF$  стає ізолятором [2]. Ці обставини суттєво впливають на якість катодного матеріалу, параметри джерел живлення і потребують детального вивчення, в тому числі шляхом імітаційного моделювання кристалічної решітки графіту в процесі фторування.

**Постанова задачі.** Вуглець має декілька алотропних модифікацій, серед яких графіт найбільш стабільний. Варіанти структур низькотемпературного моно-фториду діграфіту пропонувалися й аналізувалися з 1983р.[1]. Передбачувана будова осадження моношару  $C_2F$  наведена на рис. 1, з якого видно, що в цій структурі ряди атомів

вуглецю, пов'язані з фтором, чергуються з рядами атомів вуглецю, що не мають з ним зв'язків, причому половина атомів фтору розташована над  $sp^2$ -площиною, а половина - під нею. Ці моделі будови  $C_2F$  виявилися досить популярними і були прийняті більшістю фахівців, не дивлячись на незвичність концепції полуіонного зв'язку. Саме на основі цих моделей і концепцій пропонувалися й уточнювалися різні варіанти будови низько-фторованих фторидів графіту  $C_4F$ ,  $C_6F$  [1].

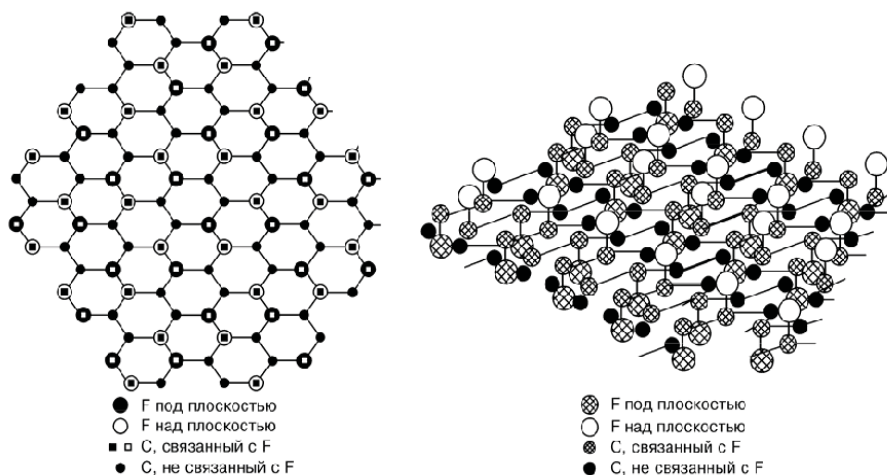


Рисунок 1- Структури шарів  $C_2F$

Тому метою роботи є розробка програми та проведення імітаційного експерименту для встановлення наявності порогу протікання струму в двовірній гексагональній решітці фторграфіту при зміні концентрації фтору в композиті.

Для цього необхідно:

- застосувати генератор випадкових чисел для дослідження зв'язку між зміною структури і електричними параметрами композиту;
- обрати програмні засоби для рішення поставленої задачі;
- створити алгоритм імітаційного моделювання із заданою структурою решітки (шестикутна або «медові стільники»);
- проаналізувати результати моделювання.

Рішення задачі. У якості головного програмного засобу дослідження була обрана інтерактивна система MATLAB, основний об'єкт якої - прямокутний числовий масив (матриця). Теоретичним підґрунтям для рішення проблеми є теорія протікання[3], яка ще не стала строгою математичною дисципліною внаслідок складності питань, що вирішуються і потребує застосування імітаційних методів для встановлення тих чи інших закономірностей. Процес

імітаційного моделювання одношарової структури фторграфітового композиту з гексагональною решіткою показаний на рис. 2.

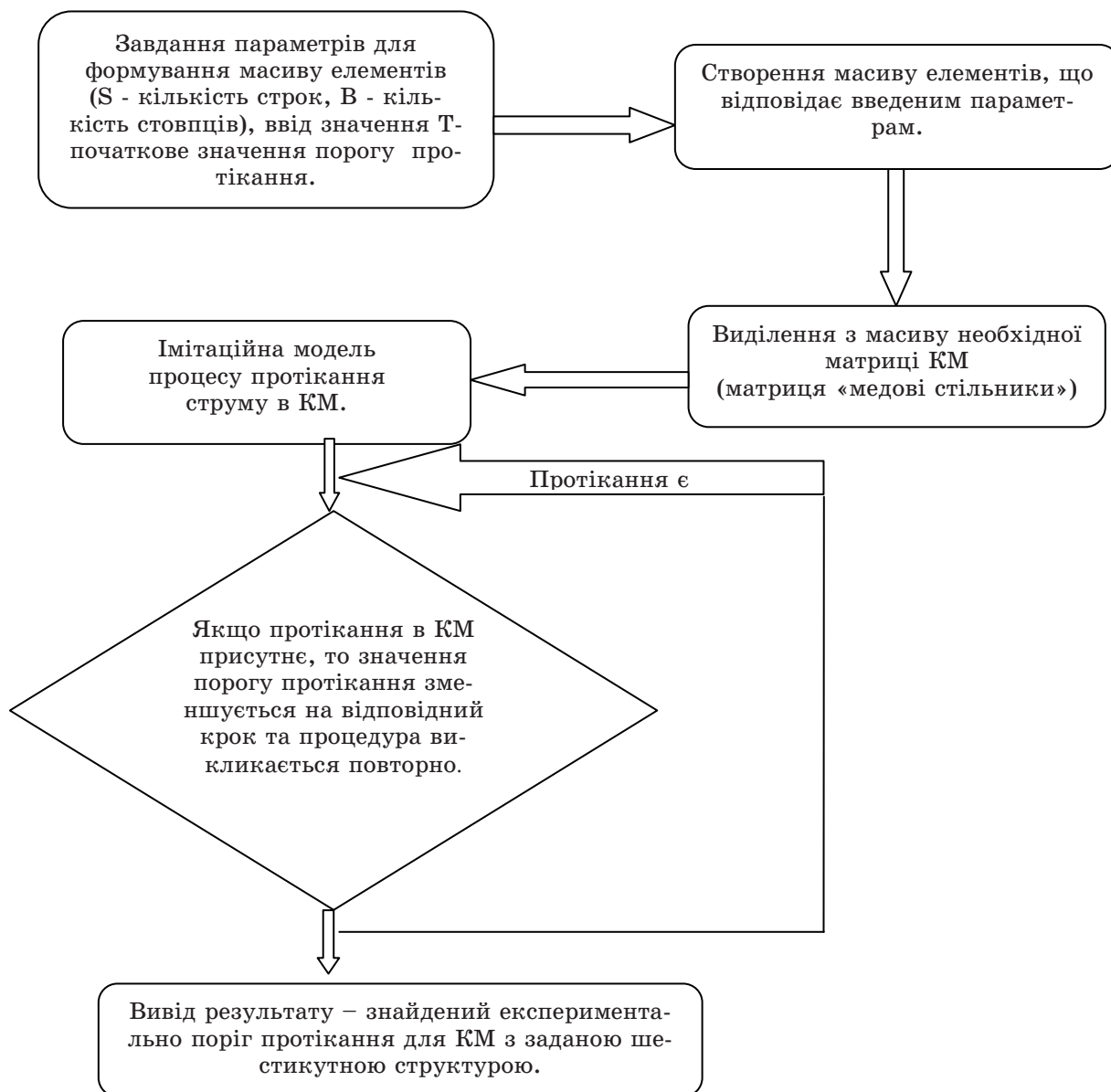


Рисунок 2 - Функціональна схема програми експерименту

Першим кроком алгоритму є завдання параметрів для формування масиву елементів. Ці змінні оголошуються глобальними змінними та є видимими як головній програмі, так і функціям, що викликаються. Значення цих параметрів завдаються на початку експерименту один раз. На цьому кроці відбувається визначення початкового значення порогу протікання  $T$ , який надалі буде змінюватися та передаватися в функції у якості вхідного аргументу ( $T_n$ ) [4].

На другому кроці відбувається створення масиву елементів, що відповідає введеним параметрам.

Третім кроком алгоритму є створення з масиву потрібної матриці. Для цього елементам, які не повинні брати участь в експерименті, присвоюють значення, відмінні від тих, що надаються робочим блокованим і неблокованим вузлам.

Четвертим кроком є моделювання процесу протікання струму в композиті. Для створеної матриці викликається функція, що імітує процес протікання та визначає його наявність. Якщо протікання відбулося (значення:  $prot. > 0$ ), то функція, що імітує процес перколяції знову викликається і обчислює поріг вже для нової матриці. Процес продовжується доки фіксується протікання.

При розробці імітаційної моделі композиту виділимо такі основні пункти:

- створення матриці композиційного матеріалу; її обчислення (імітація процесу перколяції); визначення порогу протікання.

В системі MATLAB є різні інструменти для створення масивів. Однак всі вони створюють масиви прямокутної форми. За умовою експерименту композит складається з пов'язаних один з одним гексагонів. Це означає, що певні елементи повинні бути виключені зі створеної матриці (рис. 3).

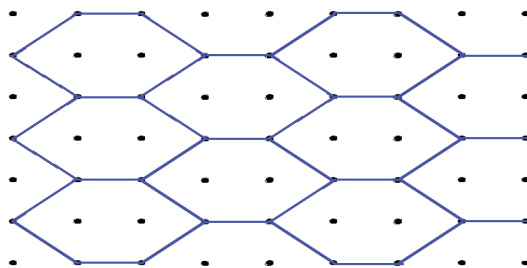


Рисунок 3 - Створення матриці «медові стільники»  
з прямокутної

У програмній реалізації діелектричні елементи (атоми F) позначимо через «0», провідники (атоми C) - «1», елементи, що вилучаються - «5».

Матриця формується за допомогою генератора псевдовипадкових чисел, наприклад:

5.0000	0.3740	0.8648	5.0000	5.0000	0.2503	0.0295	5.0000
5.0000	0.9994						
0.6051	5.0000	5.0000	0.2442	0.4382	5.0000	5.0000	0.7351
0.5580	5.0000						
5.0000	0.6035	0.1810	5.0000	5.0000	0.8088	0.8191	5.0000
5.0000	0.4872						

0.7551	5.0000	5.0000	0.4044	0.7257	5.0000	5.0000	0.1540
0.5091	5.0000						
5.0000	0.1526	0.0627	5.0000	5.0000	0.3371	0.4459	5.0000
5.0000	0.7576						
0.1305	5.0000	5.0000	0.9015	0.2203	5.0000	5.0000	0.3786
0.4228	5.0000						
5.0000	0.1770	0.8823	5.0000	5.0000	0.5513	0.3215	5.0000
5.0000	0.8998						
0.5421	5.0000	5.0000	0.4629	0.8080	5.0000	5.0000	0.3608
0.9710	5.0000						
5.0000	0.7698	0.6801	5.0000	5.0000	0.2052	0.8346	5.0000
5.0000	0.8655						
0.0415	5.0000	5.0000	0.6142	0.2733	5.0000	5.0000	0.7467
0.4879	5.0000						

Тепер замінюємо обрані елементи на 0 чи 1 у відповідності до введеного порогу протікання. Для цього створюємо нову матрицю L, де кожному елементу присвоюємо значення або 1, при умові  $M(i,j) \leq T$ , або 0 – у протилежному випадку. Маємо

```

5 1 1 5 5 1 1 5 5 1
0 5 5 0 1 5 5 0 0 5
5 1 1 5 5 1 1 5 5 1
1 5 5 1 0 5 5 1 1 5
5 0 1 5 5 1 0 5 5 1
1 5 5 1 0 5 5 1 1 5
5 1 1 5 5 0 1 5 5 0
1 5 5 1 1 5 5 0 1 5
5 1 1 5 5 1 0 5 5 0
1 5 5 0 1 5 5 1 1 5

```

Пошук шляхів протікання у напрямі ліворуч-праворуч відбувається по методиці[3]. Насамперед всі одиниці, які знаходяться у лівому стовпці замінюються на двійки. На наступному кроці вивчається кожний вузол масиву. Якщо найближчий до будь-якого елемента лівого стовпця вузол є 1, йому присвоюється значення – 2. В ході цього процесу кількість двійок у масиві збільшується і з них формуються неперервні послідовності – шляхи протікання струму в матеріалі через заблоковані вузли. Для імітації цього процесу була розроблена функція Func\_Prot\_hexagon(), вхідними аргументом якої є первинна матриця L, кількість строк S та стовпців B масиву, а вихідним аргументом - масив L. Функція наочно ділить масив елементів на два - непарний та парний стовпці шестикутників, які чергуються. У циклі проходять всі елементи масиву та замінюються на двійки, відповідно з алгоритмом.

Наприклад, при  $T = 0,8500$   $L$  – матриця має вигляд

```

5 2 0 5 5 1 0 5 5 1
2 5 5 1 1 5 5 1 1 5
5 2 0 5 5 1 1 5 5 1
2 5 5 0 1 5 5 1 1 5
5 2 0 5 5 1 1 5 5 2
2 5 5 0 1 5 5 2 2 5
5 2 2 5 5 2 2 5 5 2
2 5 5 2 2 5 5 2 2 5
5 2 2 5 5 0 0 5 5 2
2 5 5 2 2 5 5 1 1 5

```

Протікання струму  $\epsilon$  (у правому стовпці матриці  $\epsilon$  двійки). Зменшуємо значення порогу на відповідний крок ( $h = 0,06$ ). Далі викликається функція, що формує масив відповідно нового порогу. Використовуючи існуючу функцію `Func_Prot_hexagon()` знову визначаємо наявність струму. Якщо він  $\epsilon$ , то процес повторюється доки при деякому  $T$  не виявиться, що протікання немає. При цьому значенні  $T$  обчислюється кількість заблокованих вузлів, яка близька до  $T$ , але не обов'язково йому дорівнює. Це значення і вважається порогом протікання.

Для набору статистики обрана модель розмірністю  $50 \times 50$ . Обсяг експериментів - 200. В результаті отримані осереднені дані, які відображують залежність електропровідності від концентрації складових в композиті. У результаті визначено, що поріг протікання для композиційного матеріалу з двомірною решіткою типу «медові стільники» дорівнює  $T = 0,71$  при абсолютній похибці 1,43%.

Це значення показує, при якій концентрації фтору в композиті не залишиться жодного шляху протікання току і він перетворюється у діелектрик.

### Висновки

1. Для реалізації імітаційного моделювання двомірної структури фторграфітового композиту розроблене програмне забезпечення в інтерактивній системі MATLAB.

2. Розроблена двомірна модель дозволила зімітувати і дослідити реальний фізичний процес електропровідності у фторграфітовому композиті, визначити поріг протікання.

3. Отримані в результаті модельних досліджень дані підтвердили відомі теоретично наближені. Експериментальний поріг протікання дорівнює  $T=0,7$ , похибка при цьому склала 1,43%. Ці результати можуть скласти основу для подальшого дослідження властивостей фторграфітових композитів у тривимірному вигляді.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Митькин В.Н. Обзор типов неорганических полимерных фторуглеродных материалов и проблем взаимосвязи их строения и свойств. - Журнал структурной химии, 2003, том 44, № 1, - с. 99 – 138.
2. Дядин Ю. А. Графит и его соединения. Соровский образовательный журнал, т.6, №10, 2000 с.43-49.
3. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. // М.- Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. - 176 с
4. Немухин А. В. Компьютерное моделирование в химии. 1998г., с. 48-52.
5. Смоленцев Н. К. MATLAB: программирование на Visual C#, Borland JBuilder, VBA: Учебный курс (+CD).- М.: ДМК Пресс: СПб.: Питер, 2009. – 464 с.

Отримано 12.01.2011р.