Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 2

ТВЕРЬ 2010

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета
В.А. Тихомиров
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып. 2. – 168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2010
© Тверской государственный университет, 2010

УДК 501.+544.015.2+544.023.23

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Л.Ю. Аммон
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, 5
luds-a@yandex.ru

На основании модели ограниченной диффузией агрегации разработана и программно реализована модель формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана $Si\left(OC_2H_5\right)_4$ или при щелочном гидролизе силикатов. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе тетраэдра в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в данной работе рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Представлен результат зависимости вероятности образования тримера от радиуса области моделирования, полученный при модельном эксперименте, который был проведен с помощью разработанной программы.

В производстве наноструктурированных материалов для наноэлектроники и радиотехники часто используется золь-гель технология. В качестве прекурсоров в этом случае используются вещества на основе элементоорганических соединений. В данной работе разработана и реализована модель формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана $Si\left(OC_2H_5\right)_4$ или при щелочном гидролизе силикатов. В результате реакции образуются наночастицы кремнезема, структурная модель которых представлена кремнекислородными тетраэдрами $\left[SiO_{4/2}\right]$. Эти тетраэдрические группировки, соединяясь друг с другом, образуют цепочку группировок, которая формирует наночастицу. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе тетраэдра в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в данной работе рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Вторым допущением в данной работе является предположение о том, что в тетраэдрической группировке все четыре связи $Si-O$ равноценны.

В настоящей программе моделируется образование димеров и тримеров в ограниченном пространстве при определенных параметрах системы. Структура частицы представляется правильным тетраэдром [1], в середине которого находится атом кремния, а в вершинах расположены атомы кислорода (рис. 1).

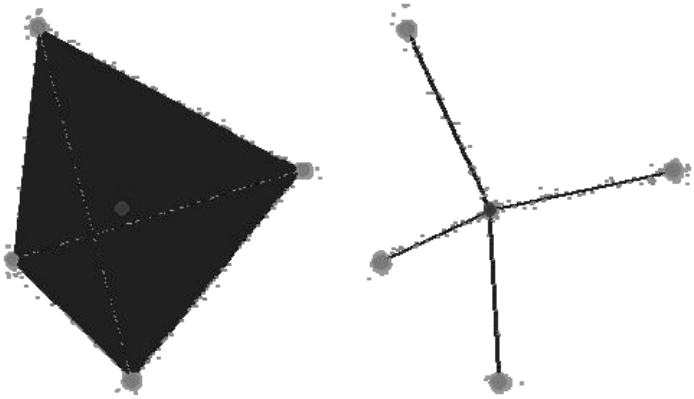

Рис. 1. Представление частицы SiO_4.

Движение частиц и принцип образования ассоциатов основаны на модели агрегации, ограниченной диффузией (ОДА) [2].

Как уже было сказано, частица рассматривается как правильный тетраэдр, а значит, вокруг нее можно описать сферу, которая содержит все вершины тетраэдра (атомы кислорода), а ее центр совпадает с центром тетраэдра (с атомом кремния). Это обстоятельство позволяет сделать следующее модельное допущение: блуждающая частица представляется сферой, и образование кластера происходит при соприкосновении сфер, блуждающей и неподвижной.

В данной модели, при присоединении частиц, образуется развернутый угол между атомами кремния и атомом кислорода (рис. 2), через который молекулы присоединились (образование связи $Si - O - Si$).

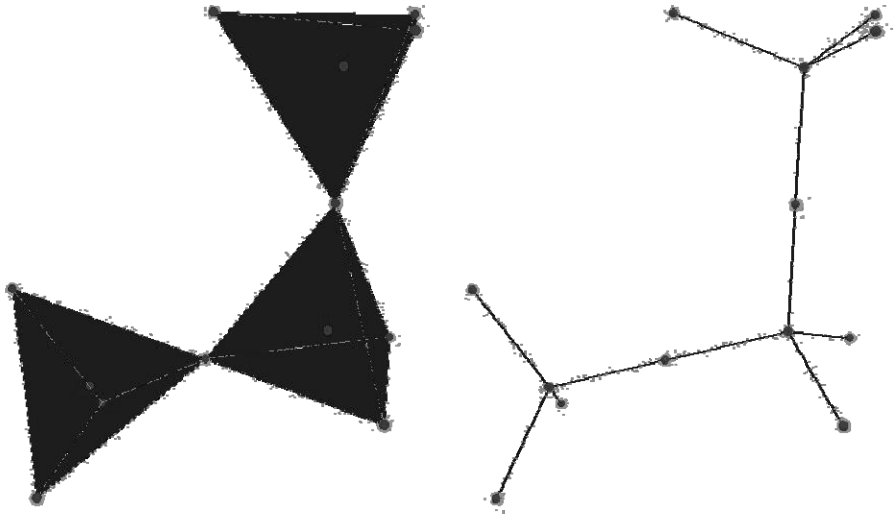

Рис. 2. Кластер из трех частиц.

В рамках модели, движение частицы имеет следующий характер: каждую программную итерацию вычисляется вектор смещения молекулы

и проверяются граничные условия, при выполнении которых происходит либо присоединение к кластеру, либо отскок от статичной молекулы кластера, либо выход за область моделирования. По условию модели, длина вектора смещения равна радиусу описанной вокруг молекулы сферы, а направление складывается из двух составляющих - случайной и направляющей. Случайная составляющая соотносится с принципом модели ОДА, где модельные объекты совершают броуновское движение [3], при этом направляющая составляющая выражает влияние поля (природу химической связи, т.е. соотношение степени ионности и ковалентности в связях $-Si-O-$) и ориентируется в центр области моделирования.

Еще одним важным условием модели является то, что к статичной частице может присоединиться только одна блуждающая частица, причем только в некоторой активной точке (имеется в виду оборванная связь). Это обусловлено тем, что две тетраэдрические группировки встречаются оборванными связями и образуют общую $Si-O-Si$ связь. При этом считается, что активная точка передается к присоединившейся молекуле.

Помимо визуализации процесса, задачей модели является расчет вероятности образования тримера. Так как в настоящей модели димер образуется с первой попытки присоединения, поскольку имеется только одна статичная молекула, то задача сводится к тому, сколько раз блуждающая молекула пыталась присоединиться к кластеру (отталкивалась от него), перед тем как в конечном итоге достигла активной точки. Следовательно, значение такой вероятности можно представить следующей формулой:

$$P = \frac{1}{N+1} \qquad (1),$$

где P – вероятность образования тримера в отдельно взятом испытании, N – число неудачных попыток присоединения к кластеру блуждающей частицы.

Очевидно, что результаты такого экспериментального вычисления очень сильно варьируются, например, при некотором начальном положении блуждающей молекулы, она сразу достигнет активной точки ($p=1$), а при другом – только через множество попыток. Поэтому для определения вероятности используется усреднение по предварительно заданному количеству опытов:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{K} P_i}{K} \qquad (2),$$

где P_i – вероятность образования тримера в i-ом испытании, а K – количество опытов.

На основании созданной модели была реализована компьютерная программа, с помощью которой можно не только визуально проследить за процессом образования ассоциатов, но и рассчитать значения вероятностей, при варьировании параметров моделирования. Стоит отметить, что параметры моделирования задаются, в своем роде, в условных единицах, что не препятствует проецированию реальных данных (к примеру, радиус частицы или длина ее свободного пробега) на модельные величины.

В данной работе приведен результат эксперимента по определению зависимости вероятности образования тримера от радиуса области моделирования. Суть эксперимента заключалась в получении некоторого распределения вероятностей образования тримера по заданному диапазону размера области моделирования. В эксперименте использовались следующие параметры модели: радиус частицы фиксирован и равен длине свободного пробега (положим, единице), при этом радиус области моделирования варьируется в следующем диапазоне: нижняя граница диапазона в пять раз больше радиуса частицы, а верхняя – больше в 50 раз. Для получения приемлемой, адекватной картины распределения, произведено 10 экспериментов с различными значениями радиуса области моделирования, причем каждый эксперимент состоял из 10^6 испытаний. На рис. 3 представлен график распределения вероятности образования тримера, в зависимости от радиуса области моделирования.

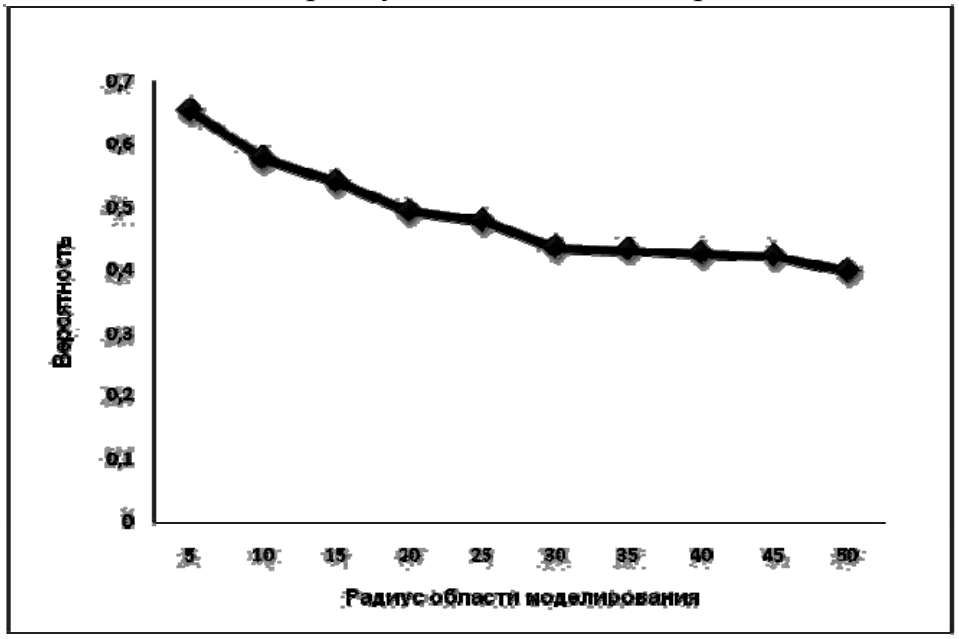

Рис. 3. Полученная зависимость вероятности образования тримера от размера области моделирования.

Как видно из рисунка, вероятность образования тримера падает с увеличением радиуса области моделирования. Это можно соотнести с тем, что в большей области вероятность активного соударения частиц уменьшается.

Таким образом, модель позволяет прогнозировать образование триммеров в некоторой области. Практическое значение работы заключается в том, что с помощью машинного эксперимента, изменяя внешние или внутренние параметры реакции (концентрация, pH, температура, давление и другие), можно прогнозировать оптимальные условия проведения реакции и не допустить дальнейшего гелеобразования.

Библиографический список

1. *Фичини, Ж.* Основы физической химии / Ж. Фичини, Н. Ламброзо-Бадер, Ж.-К. Депезе. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
2. *Аммон, Л.Ю., Жабрев, В.А., Марголин, В.И.* Моделирование процесса синтеза фрактальных наноразмерных пленок для фрактальных антенн и устройств нанорадиоэлектроники // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – № 6. – С. 3-10
3. *Жабрев, В.А., Марголин, В.И., Чуппина, С.В., Аммон, Л.Ю.* Роль наночастиц в химии наноразмерного состояния // «Все материалы. Энциклопедический справочник». – 2009. – № 12. – С. 11-20.