

На правах рукописи



**Аммон Людвиг Юрьевич**

**Компьютерное моделирование роста наноразмерных структур  
на начальных стадиях химических реакций**

05.13.18 - Математическое моделирование, численные  
методы и комплексы программ

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2012

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) на кафедре микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры.

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,  
Тупик Виктор Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,  
Соловьева Елена Борисовна,  
заведующая кафедрой теоретических  
основ электротехники  
Санкт-Петербургского  
государственного электротехнического  
университета «ЛЭТИ»

доктор технических наук, профессор,  
Холоднов Владислав Алексеевич,  
профессор кафедры системного анализа  
Санкт-Петербургского  
государственного технологического  
института (технический университет)

Ведущая организация: Институт химии силикатов имени  
И.В.Гребенщикова Российской  
Академии Наук

Защита состоится «26» декабря 2012 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.01 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина).

Автореферат разослан «23» ноября 2012 г.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских  
и кандидатских диссертаций Д 212.238.01,  
к.т.н.



Щеголева Н.Л.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Экспериментальные исследования в современной научной области являются весьма трудоемкими и затратными ввиду колоссальной разницы между наноразмерными объектами и объектами макромира. В случае, когда постановка прямого эксперимента затруднительна или невозможна, незаменимым методом исследования и проектирования является компьютерное моделирование. Моделирование даёт исследователю возможность проследить и понять, какие именно факторы обуславливают те или иные особенности поведения системы. При этом тот факт, что моделирование основывается на базовых физических законах, позволяет обнаружить новые особенности поведения модельной системы – в этом отношении моделирование весьма схоже с реальным экспериментом.

Компьютерное моделирование является незаменимым при оптимизации различных наноструктур и наноматериалов под заданное приложение, позволяя рассчитывать характеристики объектов-кандидатов без необходимости их реального синтеза, что зачастую является дорогостоящей задачей.

Моделируя физические, химические, составные и другие процессы, можно не только добиться необходимых характеристик системы, но и получить новые соединения, структуры и свойства.

Компьютерное моделирование процессов синтеза наноразмерных частиц и наноразмерных пленок достаточно широко используется для детального понимания сущности нерегулярных процессов зарождения и роста наноструктур. При этом результат состоит не только в более подробном исследовании прежде изученных процессов и структур (случайные блуждания, линейные молекулы полимеров, металлические кластеры, оксидные покрытия), но также обеспечивает и более глубокое проникновение в явления, которые было бы невозможно понять с использованием традиционных методов.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы является создание имитационных моделей синтеза наночастиц, в ходе золь-гель процесса, на основе роста фрактальных двумерных структур, образования тримеров и полимеров. Также целью работы является разработка методики компьютерного моделирования процессов образования наноразмерных объектов на начальных стадиях химических реакций, с учетом взаимодействия исходных компонентов, их структурных особенностей и параметров технологических процессов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. исследование имеющихся моделей образования наноразмерных структур на начальных стадиях химических реакций;
2. создание имитационной модели синтеза наночастиц кремнезема в ходе поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана;
3. разработка методики пошагового моделирования синтеза наноструктур;
4. выполнение цикла разработки комплекса программ, состоящего из проектирования, реализации и тестирования.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования диссертационной работы является процесс образования наноразмерных структур на начальных стадиях химических реакций.

Предметом изучения являются методы и модели, позволяющие имитировать рост наноразмерных структур на начальных стадиях химических реакций.

### **Методы исследования**

Методы математического моделирования, элементы теории вероятности, элементы алгебры и геометрии, методы создания программных средств, вычислительный эксперимент.

### **Научная новизна**

В диссертационной работе получены следующие новые научные результаты:

1. Имитационные модели формирования наночастиц в ходе золь-гель синтеза на основе метода случайного блуждания, учитывающие взаимодействие и структуру компонентов, а также параметры технологического процесса.

2. Методика пошагового моделирования процессов образования наноразмерных структур в ходе начальных стадий химических реакций, с использованием численных методов расчета процессов диффузии, учитывающая взаимодействия исходных компонентов, их структурных особенностей и параметров технологических процессов.

3. Модифицированный алгоритм расчета фрактальной размерности для плоских и пространственных агрегатов, основанный на численном методе подсчета клеток, позволяет сократить время вычисления за счет рекурсивной реализации алгоритма.

### **Практическая значимость работы**

Развитый в работе подход пошагового моделирования образования наноразмерных структур позволяет осуществлять компьютерное моделирование процессов синтеза наноразмерных структур, образующихся в ходе химических взаимодействий, с учетом входных управляемых факторов технологических процессов и особенностей строения молекул исходных компонентов.

Разработанные имитационные модели образования наночастиц, которые формируются в ходе золь-гель синтеза, позволяют определить оптимальные условия технологического процесса для получения наноразмерных частиц заданной структуры (матричная, линейная) и заданных свойств (жаростойкость, пластичность).

Созданный комплекс программ, оснащенный графическим интерфейсом, в котором реализованы созданные имитационные модели образования наночастиц, позволяет сократить диапазон значений параметров реального эксперимента с целью получения заданных свойств наноразмерных материалов; имитировать малоисследованные процессы в начальных стадиях химических реакций для получения более широкого представления об этих процессах. Машинные эксперименты по исследованию природы формирования наноразмерных структур на начальных стадиях химических реакций, проведенные с помощью комплекса программ, позволяют выдвинуть ряд предположений относительно параметров системы, при которых достигается необходимая функциональность структуры.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методика пошагового моделирования образования наноразмерных объектов в ходе начальных стадий химических реакций, с учетом взаимодействия исходных компонентов, их структурных особенностей и параметров технологических процессов.

2. Модели образования димеров, тримеров и полимеров, возникающих на первых стадиях процесса формирования наноразмерных частиц в ходе золь-гель синтеза на примере поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана (матриц кремнезема).

3. Рекурсивный алгоритм вычисления фрактальной размерности для плоских и пространственных агрегатов.

4. Программный комплекс, в котором реализованы разработанные модели, интерфейс и механизм визуализации начальных стадий золь-гель синтеза. Данный комплекс позволяет определить оптимальные параметры технологического процесса для получения наноразмерных материалов с заданными структурами и свойствами.

### **Обоснованность и достоверность результатов**

Достоверность результатов исследования подтверждается корректным использованием математического аппарата и результатами компьютерного моделирования на конкретном технологическом процессе.

### **Внедрение результатов работы**

Разработанные имитационные модели синтеза наночастиц, а также реализованный на их основе комплекс программ, использованы для определения параметров технологического процесса синтеза устойчивых кремнеземных матриц, полученных поликонденсацией продуктов гидролиза тетраэтоксисилана, в НИР «Разработка новых органосиликатных покрытий с особыми адсорбционно- и электрофизическими свойствами для работы энергетического оборудования в экстремальных условиях», проводимого СПбГТИ(ТУ) в 2011-2012 годах, а также в работе по гос. контракту №16.516.11.6082, в разделе «Математическое моделирование синтеза наночастиц и их влияния на свойства температуроустойчивых покрытий».

Модель образования фрактальных двумерных структур и рекурсивный алгоритм расчета фрактальной размерности использованы для имитации роста реальных фрактальных агрегатов и оценки их фрактальной размерности при выполнении тематического плана НИР, проводимого СПбГЭТУ «ЛЭТИ» по заданию министерства образования и науки РФ в 2011 году.

### **Апробация работы**

Результаты работы были доложены на молодежных научных конференциях института химии силикатов РАН (Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2010), Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2008, 2009), Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008, 2009, 2010, 2011), научно-техническом семинаре «Вакуумная техника и технология» (Санкт-Петербург, 2009), Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «наноматериалы» (Рязань, 2009), Международном семинаре «Физико-математическое моделирование систем» (Воронеж, 2009), Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010, 2012), Всероссийских конференциях по электронной микроскопии (Черноголовка, 2010, 2012), Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010), Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), Международной чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), конференции профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ (Санкт-Петербург, 2011).

### **Публикации**

Главные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 35 работах, из них 5 публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК, 5 статей в других журналах, 23 работы в материалах международных и всероссийских научно-технических конференций. По результатам работ получены два свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 110 наименований и приложений. Основная часть работы изложена на 139 страницах машинописного текста, включая 45 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обсуждается роль компьютерного моделирования наносистем в современной науке, приведена классификация методов компьютерного моделирования, описаны основные модели, их преимущества и недостатки.

**Вторая** глава посвящена разработке методики моделирования образования наноструктур на начальных стадиях химических реакций.

Основой для разрабатываемой методики является пошаговый подход к описанию диффузионных процессов. Данный подход реализуется в виде «базовой» модели, которая является фундаментом для дальнейшего использования: для моделирования технологических процессов с данными по структуре и взаимодействию компонентов, с учетом параметров технологического процесса.

Исследования фрактальных кластеров, проведенные с помощью компьютерных методов, составляют основу представлений об этих объектах. Удобство компьютерного моделирования процесса образования фрактального кластера связано с возможностью включения в модель различных деталей процесса. Это позволяет выяснить чувствительность структуры образуемой системы к различным факторам, имеющим место в реальной ситуации.

В начальной стадии химической реакции при образовании самых первых частиц нового соединения проходят процессы агрегации (процессы накопления нового вещества).

Модель, которая близко описывает образование таких объектов, предложена Виттенем и Сандером и называется моделью агрегации, ограниченной диффузией (ОДА).

Модель заключается в следующем: в центр области, представляемой двумерной решеткой, устанавливается затравочное зерно, затем из удаленного источника на границе области поочередно выпускаются частицы, которые совершают броуновское движение и в конечном итоге достигают неподвижного зерна.

Движение частиц в рамках данной модели подчиняется уравнению диффузии:

$$j = -\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) = -D \operatorname{grad} C = -D \left( \frac{\partial^2 c(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(\vec{r}, t)}{\partial y^2} \right), \quad (1)$$

где  $j$  – плотность потока,  $c(\vec{r}, t)$  – концентрация частиц,  $D$  – коэффициент диффузии.

Достоинством такого моделирования является отсутствие необходимости применения дифференциальных уравнений, точное решение которых не всегда удается получить, особенно для нестационарных случаев.

Особенностью дифференциальных уравнений также является то, что они могут описывать лишь изменение полной концентрации частиц, в то время как моделирование движения отдельных частиц с их помощью невозможно.

Однако классическая модель имеет ряд недостатков:

1. Модель не позволяет моделировать объемные структуры.
2. Модель является решеточной, что в свою очередь накладывает ограничения на диапазон возможных задач. Также использование решетки влияет на свойства выращиваемого кластера.
3. Рост кластера моделируется неэффективно, так большую часть времени частица блуждает вдали от кластера.

В данной работе моделирование происходит не на решетке, а в сфере заданного радиуса. Частицами являются не точки, которые перемещаются в соседние клетки решетки, а сферы, смещающиеся на случайный вектор.

Для процесса диффузии частиц в пространстве функция распределения на  $k$ -шаге по времени принимает вид нормального распределения:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k\langle\delta^2\rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2k\langle\delta^2\rangle}\right), \quad (2)$$

если все частицы в момент времени  $t=0$  находились в начале координат.

Функция распределения в трехмерном случае представляется в виде произведения трех функций распределения по координатам  $(x,y,z)$ , так как  $(x,y,z)$  являются независимыми случайными величинами. Удобно перейти к распределению по радиусу  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ :

$$f(x)f(y)f(z) = \frac{1}{(2\pi k\langle\delta^2\rangle)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2k\langle\delta^2\rangle}\right) \quad (3)$$

Так как произведение плотностей вероятности  $f(x)$ ,  $f(y)$ ,  $f(z)$  зависят только от  $r$ , то вероятность найти частицу, расстояние которой от начала координат лежит в интервале от  $r$  до  $r + dr$  (тонкая сфера, объем которой  $dV = 4\pi r^2 dr$ ) равна

$$dp = f(r)dr = f(x)f(y)f(z)dV = \frac{4\pi r^2}{(2\pi k\langle\delta^2\rangle)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2k\langle\delta^2\rangle}\right) dr \quad (4)$$

Если в классической модели имело место 8 направлений и фиксированный шаг (рис. 1а), то в разработанной модели частица смещается на вектор  $\vec{m}(r, \varphi, \theta)$ , полученный в сферической системе координат случайным выбором полярного и азимутального угла (рис. 1б).

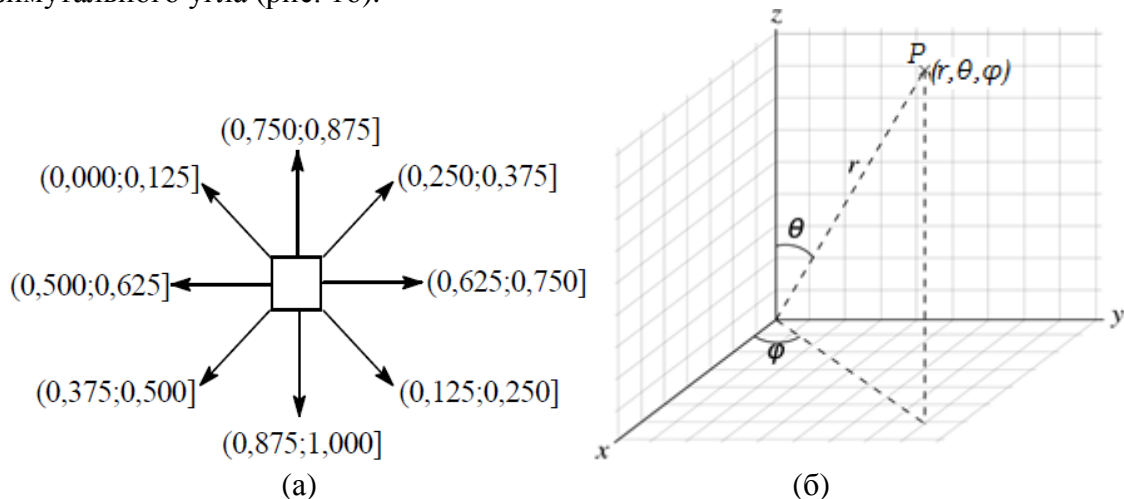


Рисунок 1. Направление движения частицы на временном шаге в зависимости от генерируемой вероятности (а – классическая модель, б – пространственная модель)

Стоит также отметить, что дробление диапазона  $(0,180)$  и  $(0,360)$  выведено в отдельный параметр системы: чем больше этот параметр, тем меньше шаг между двумя соседними случайными величинами. Таким образом, направление вектора случайного смещения можно записать как:

$$\begin{cases} \Delta X_r = \sin\theta \cos\varphi \\ \Delta Y_r = \sin\theta \sin\varphi, \\ \Delta Z_r = \cos\theta \end{cases} \quad \begin{cases} \theta = \text{rand}(T_\theta) * \left(\frac{180}{T_\theta - 1}\right) * \left(\frac{\pi}{180}\right) \\ \varphi = \text{rand}(T_\varphi) * \left(\frac{359}{T_\varphi - 1}\right) * \left(\frac{\pi}{180}\right) \end{cases} \quad (5)$$

где  $\text{rand}(x)$  – функция, которая возвращает случайное целое число из диапазона  $[0; x-1]$ .  $T_\varphi$  – параметр, влияющий на шаг последовательности случайных чисел для зенитного угла,  $T_\theta$  – параметр, влияющий на шаг последовательности случайных чисел для азимутального угла.

Длина вектора случайного смещения зависит от расстояния между текущим положением частицы и ближайшим элементом кластера (длина шага тем больше, чем больше расстояние между частицей и ближайшей точкой кластера).

Фрактальный принцип организации структуры, реализованный в данной модели, соответствует реальным технологическим процессам получения наночастиц, например получению нанокристаллитов диоксида циркония гидротермальным методом, осаждению ограненных наночастиц металлического серебра (рис. 2а), щелочному гидролизу кремнезема (рис. 2б).

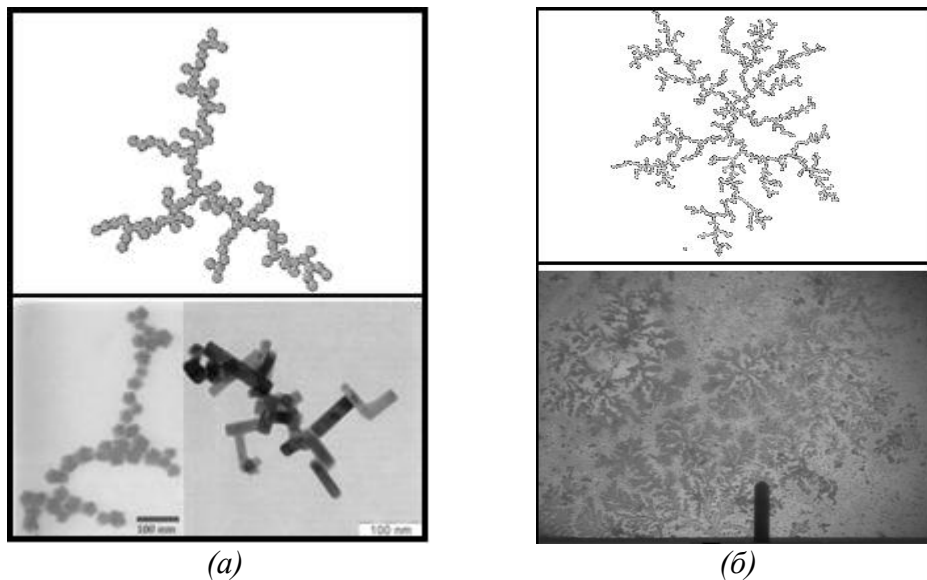


Рисунок 2.

- (а) Ассоциат ограненных частиц металлического серебра (слева) и нанокристаллиты диоксида циркония, полученного гидротермальным методом (справа);  
 (б) Хаотичная структура высушенного геля, полученного щелочным гидролизом кремнезема

Фрактальная размерность полученных структур оценивалась по формуле (6), и значения находятся в диапазоне 1,67 – 1,73 для плоских структур и 2,46 – 2,54 для пространственных агрегатов.

$$N(l) \sim l^{-D}, \quad (6)$$

где  $N(l)$  – число частиц в объеме с линейным размером  $l$ ;  $D$  – фрактальная размерность.

Для определения фрактальной размерности растущего агрегата разработан рекурсивный алгоритм, реализующий численный метод подсчета клеток (box counting). Кластер помещается в кубическую область наименьшего размера, далее эта область разбивается на 8 подобных областей. Регистрируется количество занятых ячеек, и, для



этих ячеек процедура повторяется. Таким образом, подсчитывается количество занятых ячеек на нескольких уровнях рекурсии (рис. 3). Особенность метода в том, что ячейки верхнего уровня, которые не содержат в себе элементы кластера, игнорируются при последующих рекурсивных вызовах.



Рисунок 3. Рекурсивное вычисление занятых ячеек для определения фрактальной размерности агрегата

По данным полученных значений в двойных логарифмических координатах строится зависимость числа занятых ячеек от длины стороны этой ячейки, и через угол наклона прямой, построенной методом наименьших квадратов, определяется фрактальная размерность.

В **третьей** главе описано создание имитационных моделей синтеза наночастиц в ходе золь-гель процесса, на основе роста фрактальных двумерных структур, образования тримеров и полимеров. В роли базы для моделирования был выбран один из вариантов использования золь-гель технологии при производстве наноструктурированных материалов для нанoeлектроники и радиотехники. В качестве прекурсоров в этом случае используются вещества на основе элементоорганических соединений.

В данном разделе приводится описание модели формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  или при щелочном гидролизе силикатов. В результате реакции образуются наночастицы кремнезема, структурная модель которых представлена кремнекислородными тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]_2$ . Эти тетраэдрические группировки, соединяясь друг с другом, образуют структурную цепочку, которая формирует наночастицу. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе частицы в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в рамках данной реализации рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Вторым допущением является предположение о том, что в тетраэдрической группировке все четыре связи Si-O равноценны.

В реальных процессах движущейся силой диффузии является градиент химического потенциала (градиент концентрации есть приближение градиента химического потенциала). Тогда формулу (1) (первый закон Фика) можно записать как

$$j = -D \text{grad} \mu = D \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial z^2} \right), \quad (7)$$

где  $\mu = \mu_0 + RT \ln a$ ;  $\mu_0$  – стандартный химический потенциал (const),  $a$  – активность химического компонента ( $a = \gamma c$ ). Активность выражается через произведение

концентрации и коэффициента активности: показывает какая доля частиц участвует в химическом взаимодействии.

Такая интерпретация диффузии ведет к тому, что не всякое соударение частиц приводит к образованию структуры, а также имеет место направленный поток в сторону конкретного химического взаимодействия, а не перенос в область с меньшей концентрацией.

Основные изменения по сравнению с предыдущей моделью заключаются в том, что в данной модели применяются данные по структуре, для описания конкретного процесса. В качестве структурообразующей единицы агрегата выступает не сфера, а тетраэдр  $[\text{SiO}_4]_{2-}$ , кремнекислородная группировка, основа силикатов (рис. 4а). Взаиморасположение двух соединившихся тетраэдров соответствует наиболее устойчивой конформации - атомы максимально удалены друг от друга (рис. 4б).

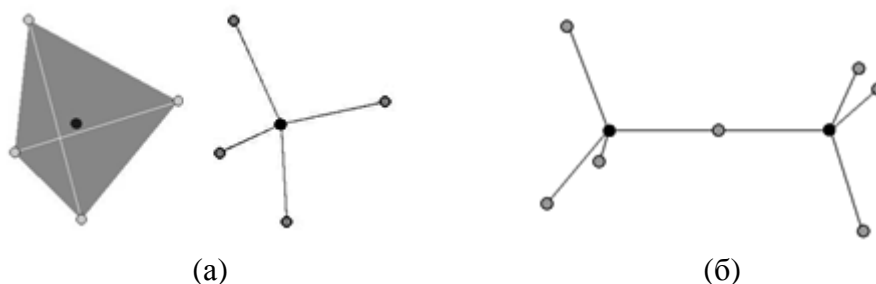


Рисунок 4. (а) Модельное представление элемента кластера;  
(б) Взаимное расположение атомов двух элементов кластера при стыковке

Вектор смещения блуждающей частицы теперь зависит не только от случайного компонента, но появляется еще один компонент (движущая сила), который направлен в центр масс активных точек кластера:

$$\vec{r}_c = \frac{\sum_i \vec{r}_i m_i}{\sum_i m_i}, \quad (8)$$

где  $\vec{r}_c$  – радиус-вектор центра масс,  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -ой активной точки (незанятая вершина элемента кластера),  $m_i$  – масса  $i$ -ой активной точки (масса всех вершин считается одинаковой, так как в рамках данной модели активными точками выступают только атомы кислорода).

Так же соударение частиц не всегда приводит к их стыковке: вероятность отскока зависит от того, сколько частиц уже присоединилось к целевому элементу кластера.

Таким образом, подсчитывая количество частиц, покинувших область моделирования в процессе формирования структуры, вычисляется значение вероятности образования структуры. При этом рост кластера прекращается при образовании тримера (рис. 5).

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.

Далее приведен результат эксперимента, суть которого заключалась в получении распределения вероятности образования тримера по заданному диапазону размера области моделирования. В эксперименте использовались следующие параметры модели: радиус частицы фиксирован и равен длине свободного пробега, при этом радиус области моделирования варьируется в следующем диапазоне: нижняя граница диапазона в пять раз больше радиуса частицы, а верхняя – больше в 50 раз.

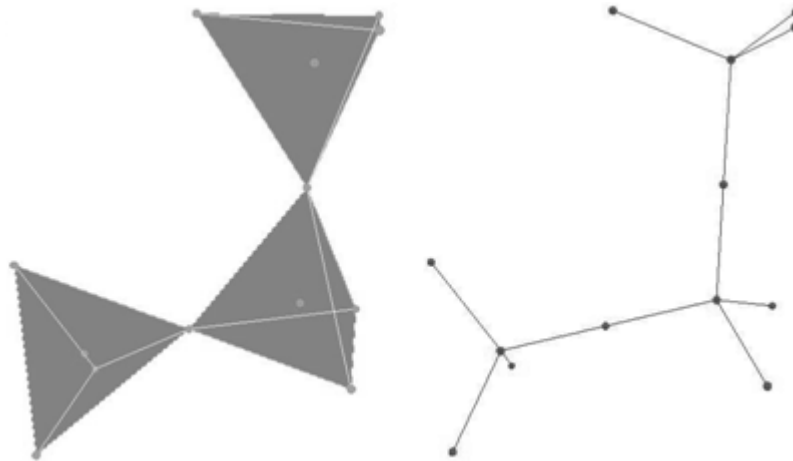


Рисунок 5. Модельное представление тримера

Для получения распределения, произведено 10 экспериментов с различными значениями радиуса области моделирования, причем каждый эксперимент состоял из  $10^6$  испытаний. На рис. 6 представлен график распределения вероятности образования тримера, в зависимости от радиуса области моделирования.

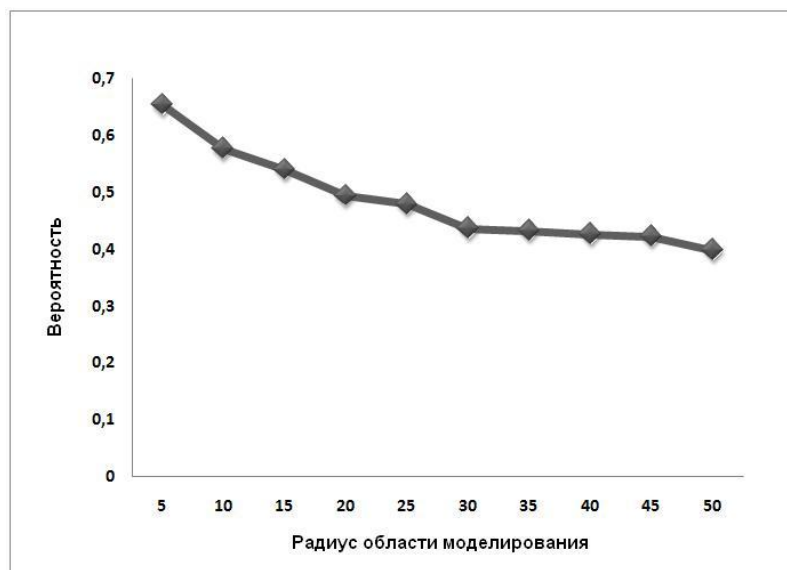


Рисунок 6. Распределения вероятности образования тримера, в зависимости от радиуса области моделирования.

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.

Следующим этапом работы является создание модели образования полимеров (матриц кремнезема) в ходе поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана, с учетом воздействия внешней среды (температуры и pH).

Метод случайного блуждания применяется для открытых систем, для которых нет внешнего воздействия. Для оценки действия внешней среды необходимо вводить другой потенциал взаимодействия, который бы учитывал влияние факторов внешней среды на образование связей и, соответственно, структуру объекта. Необходимость перехода от моделирования случайного блуждания к другим правилам роста структур

обусловлена наличием внешнего воздействия, т.е. наличием градиента какой-либо движущей силы.

В предыдущих главах данной работы диффузионные процессы рассматривались с позиции случайных перемещений отдельных частиц: диффузионное перераспределение частиц описывается как последовательность случайных прыжков. Коэффициент диффузии при таком подходе выражается через среднеквадратичное смещение и частоту смещения:

$$D = \frac{\delta^2}{2t}, \quad (9)$$

где  $\delta$  – длина прыжка частицы,  $t$  – время прыжка частицы.

Однако описать многокомпонентную систему только с помощью случайного перемещения нельзя: моделируется химический процесс, и смещение зависит от многих факторов.

Термодинамический подход к описанию диффузии подразумевает, что при диффузии нескольких компонентов необходимо учитывать зависимость потоков от всех движущих сил:

$$j_i = - \sum L_{ij} \bar{X}_i, \quad (10)$$

где  $\bar{X}_i$  движущая сила компонента;  $L_{ij}$  – термодинамические коэффициенты.

При этом  $L_{ij}$  выражаются как зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Эта зависимость непостоянная и учитывает все компоненты реакции, именно поэтому применение аналитических методов в данном подходе не представляется возможным.

Применительно к моделированию химической реакции в золь-гель технологии, а именно образования силикатной матрицы, движущей силой процесса является градиент химического потенциала ( $\bar{X}_i = grad \mu_i$ ). Для определения положения частицы уже не используется метод случайного блуждания, а используется определенный набор правил.

В данном разделе смоделирован процесс поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана. Как и в предыдущей модели рассматриваются частицы в виде правильных тетраэдров. Выбор точки присоединения очередной частицы к кластеру носит случайный характер, однако каждая вершина тетраэдра обладает некоторым вариационным параметром – весовым коэффициентом, который учитывается при определении общей точки двух тетраэдров.

Для выбора атома для присоединения из числа возможных активных атомов, используется функция распределения случайной величины:

$$F(x) = P(X < x) \quad (11)$$

или в терминах модели:

$$F(A_i) = P\left(X < \sum_{j=1}^i p(A_j)\right), \quad (12)$$

где  $A$  – активная точка кластера,  $X \in [0,01; 1]$  – случайная величина,  $p(A_j)$  – вероятность того, что для стыковки будет выбрана  $j$ -ая активная точка. Данная вероятность рассчитывается исходя из весовых коэффициентов:

$$p(A_i) = w_i / \sum_{j=1}^N w_j \quad (13)$$

Таким образом, через весовые коэффициенты реализуется модельное представление о химической природе и длине связей между атомами молекул и влиянии модельной рН среды на структуризацию кластера (рис. 7).

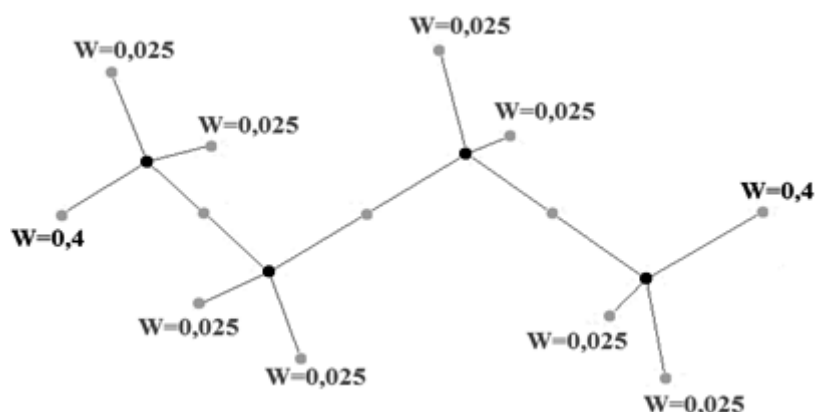


Рисунок 7. Распределение весовых коэффициентов, при котором более вероятен линейный рост

Распределение весовых коэффициентов осуществляется по следующим правилам: если тетраэдр-источник до присоединения очередной молекулы имеет ровно один "занятый" атом, то есть весовой коэффициент активной точки равен нулю, тогда выполняется увеличение весового коэффициента активной точки с таким же порядковым номером, но уже у присоединяемого тетраэдра:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1, & \exists m \neq j: W_{i-1,m} = 0 \\ k, & \forall m \neq j: W_{i-1,m} \neq 0 \end{cases} \quad (14)$$

где  $k$  – коэффициент линейного роста.

Регулируя модельную кислотность среды, можно задать такое распределения весовых коэффициентов, при котором более вероятен линейный рост (повышение рН среды ускоряет рост, он начинает происходить по наиболее легкому пути) или наоборот: замкнутый. Также можно комбинировать приоритетные направления роста.

Введение модельной температуры приводит к искажению кластера: с повышением температуры химические связи становятся более лабильными, неустойчивыми, отклонение от линейности увеличивается. Данный параметр модели реализуется через отклонение от угла в  $180^\circ$ , при присоединении очередной частицы к элементу кластера (рис. 8).



Рисунок 8. Угол отклонения при стыковке частиц

После начальной стыковки с кластером, каждая из вершин присоединяемого тетраэдра осуществляет поворот на заданный угол вокруг оси вращения. Ось вращения, в свою очередь, проходит через общую точку (атом кислорода) и имеет случайную ориентацию. Функция поворота зависит от десяти параметров и имеет вид:

$$f(x, y, z, a, b, c, u, v, w, \theta) = \begin{bmatrix} (a(v^2 + w^2) - u(bv + cw - ux - vy - wz))(1 - \cos \theta) + x \cos \theta + (-cv + bw - wy + vz) \sin \theta \\ (b(u^2 + w^2) - v(au + cw - ux - vy - wz))(1 - \cos \theta) + y \cos \theta + (cu + aw + wx - uz) \sin \theta \\ (c(u^2 + v^2) - w(au + bv - ux - vy - wz))(1 - \cos \theta) + z \cos \theta + (-bu + av - vx + uy) \sin \theta \end{bmatrix}, \quad (15)$$

где  $(x, y, z)$  - координаты поворачиваемой точки,  $(a, b, c)$  - координаты точки, через которую проходит ось вращения,  $(u, v, w)$  - нормированная прямая, параллельная оси вращения,  $\theta$  - угол поворота.

Далее приведены результаты, полученные с помощью разработанной программы, являющейся реализацией данной модели. В процессе вычислительного эксперимента используются комбинации различных значений весовых коэффициентов и максимальных углов отклонения – модельных рН и температуры (рис. 9).

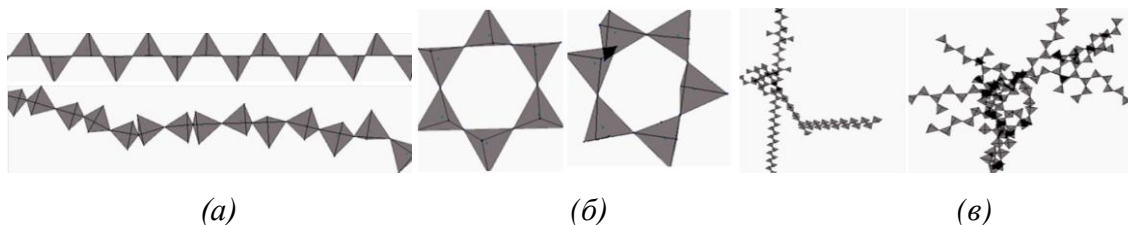


Рисунок 9. Структуры, полученные в ходе вычислительного эксперимента.  
*a* – линейный рост, *б* – замкнутые образования, *в* – ветвящиеся образования

В ходе машинного эксперимента ставилась задача по определению степени влияния параметров системы на ее поведение. Для этого необходимо было установить, как зависит среднее число тетраэдрических группировок, при котором происходит образование цикла, замкнутого кластера (рис. 9б) при варьировании значений весовых коэффициентов и максимального угла отклонения (модельных рН и температуры).

На приведенных ниже рисунках представлены полученные результаты: зависимость усредненного по количеству испытаний числа тетраэдров, образующих цикл, от максимального угла отклонения (рис. 10), а также от весового коэффициента (рис. 11). Экспериментальным путем установлено, что незначительная погрешность в усреднении числа частиц достигается при  $10^6$  опытах.

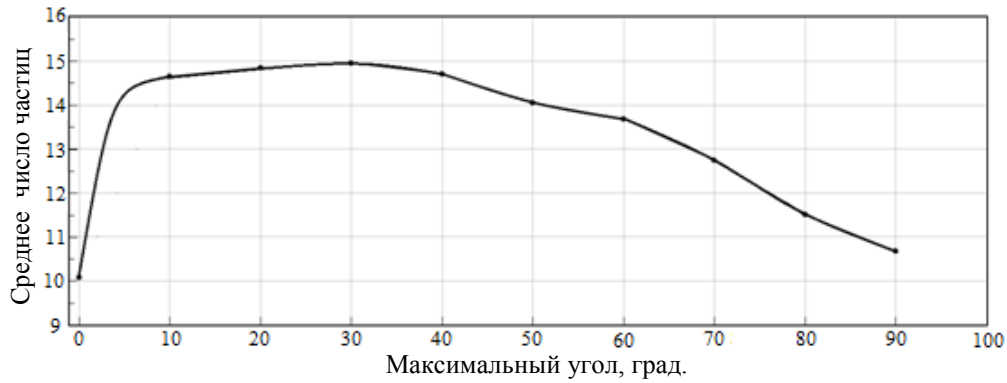


Рисунок 10. Зависимость среднего количества частиц, необходимых для образования цикла (замкнутого кластера) от максимального угла отклонения

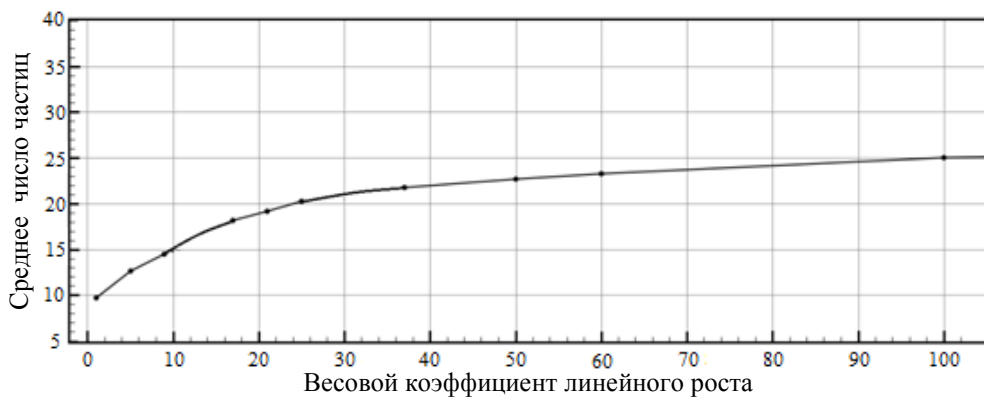


Рисунок 11. Зависимость среднего количества частиц, необходимых для образования цикла (замкнутого кластера) от весового коэффициента линейного роста

Рисунок 10 показывает, что наибольшее количество частиц (14–15), необходимых для формирования цикла, потребуется при значении параметра «максимальный угол отклонения» равном именно 20 – 30°. При увеличении весового коэффициента линейного роста (рис. 11) максимальное значение частиц стремится к 25.

После анализа полученных данных был выполнен еще один эксперимент, для получения зависимости количества частиц, необходимого для образования цикла, от весового коэффициента, но уже при фиксированном значении максимального угла отклонения в 30° (рисунок 12). Верхняя кривая - значение максимального угла отклонения = 30°, нижняя кривая - значение максимального угла отклонения = 0°.

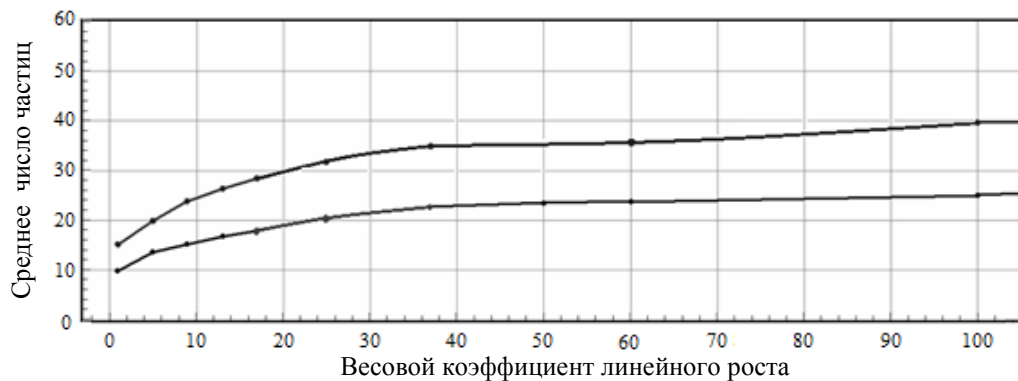


Рисунок 12. Зависимость среднего количества частиц, необходимых для образования цикла от весового коэффициента линейного роста при значениях максимального угла отклонения 30° (верхняя кривая) и 0° (нижняя кривая).

При сравнении кривых на рис. 12 можно установить, что при значении весового коэффициента равного нулю, среднее число частиц отличается в 1,54 раза, а при значении равном 100 единиц – в 1,58.

Результаты модельных вычислений были использованы в разработке технологических процессов синтеза опалоподобных структур (рис. 13 а).

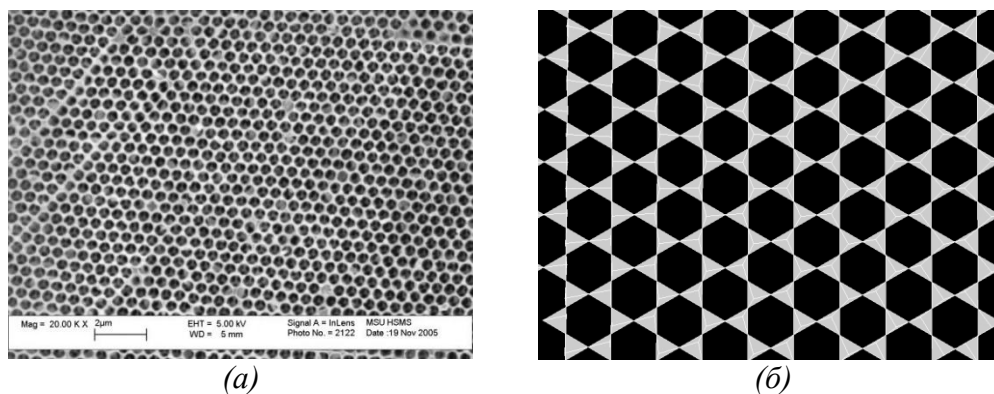


Рисунок 13.

(а) Инвертированная опаловая матрица, полученная с использованием золь-гель метода и полимерного темплата.

(б) Матрица кремнезема, полученная в ходе вычислительного эксперимента

Инвертированная опаловая матрица получена с использованием золь-гель метода и полимерного темплата. Структура синтезирована в результате многостадийного химического процесса: наносборки полимерных сферических частиц, пропитки пустот полученного материала веществом и удалением полимерной матрицы путем термической обработки. Подобраны модельные параметры системы, при которых образуются схожие по структуре матрицы (рис. 13 б).



## Основные результаты работы

1. Разработана методика компьютерного моделирования процессов образования наноразмерных структур в ходе начальных стадий химических реакций, с учетом взаимодействия исходных компонентов, их структурных особенностей и параметров технологических процессов.

2. Разработана имитационная модель роста фрактальных двумерных структур. Модель является трехмерной и не является решеточной, что обеспечивает большую адекватность и большее сходство с реальными процессами формирования фрактальных структур, чем имеющиеся аналоги. Фрактальный принцип организации структуры, реализованный в данной модели, соответствует реальным технологическим процессам получения наночастиц, например получению нанокристаллитов диоксида циркония гидротермальным методом, осаждению ограниченных наночастиц металлического серебра, щелочному гидролизу кремнезема.

3. Для определения фрактальной размерности растущего агрегата разработан рекурсивный алгоритм, основанный на численном методе подсчета клеток. Алгоритм анализирует только те ячейки, которые были заняты на предшествующем уровне рекурсии, тем самым сокращается время вычисления фрактальной размерности, в сравнении с классическим алгоритмом. Прямая, по углу наклона которой определяется фрактальная размерность, построена методом наименьших квадратов.

4. Разработана модель образования димеров и тримеров, возникающих на первых стадиях процесса формирования наноразмерных частиц в ходе золь-гель синтеза и схожих с ним процессах. Особенность данной модели 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, которое приводит к разрушению структуры.

5. Разработана модель образования полимеров (матриц кремнезема) на примере поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана. Разработанное программное обеспечение позволяет визуально наблюдать за динамикой роста кластера. По результатам вычислительного эксперимента определена зависимость среднего числа молекул кластера, при которых образуется замкнутая структура, от параметров системы: угла отклонения, возникающего при стыковке молекул и коэффициента, определяющего степень линейности роста кластера. Данная зависимость позволяет утверждать, то влияние параметров моделируемой системы соотносится с влиянием реальных параметров технологического процесса на создаваемые структуры, и, соответственно, модель, которая на данный момент не имеет аналогов, можно считать адекватной.

6. Создан комплекс программ, в котором реализованы разработанные модели, интерфейс и механизм визуализации начальных стадий технологического процесса. Комплекс позволяет определить оптимальные параметры технологического процесса с целью получения заданных свойств наноразмерных материалов; имитировать малоисследованные процессы в начальных стадиях химических реакций для получения более широкого представления об этих процессах. Данный комплекс имеет возможность для адаптации под решение конкретной задачи, для имитации роста наноразмерных объектов с данными по структуре и взаимодействию компонентов моделируемого технологического процесса.

### Наиболее значимые публикации по теме диссертации

#### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Аммон Л.Ю. Моделирование роста наноразмерных пленок в вакуумных технологиях / Аммон Л.Ю., Марголин В.И. // Вакуумная техника и технология. – 2009, т.19, № 3. – С. 159 - 164.
2. Аммон Л.Ю. Компьютерное моделирование процесса образования наночастиц при золь-гель синтезе // Нанотехника. – 2011 г., №2. – С. 93 - 96.
3. Аммон Л.Ю. Компьютерное моделирование процесса образования наночастиц при золь-гель синтезе // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011 г., №5. – С. 8 - 13.
4. Аммон Л.Ю. Влияние воздействий слабых электромагнитных полей на процессы нано-технологии / Аммон Л.Ю., Марголин В.И., Тупик В.А., Фантиков В.С., Бабичев Д.В. // Радиотехника. – 2012 г., №7 – С. 127 - 131.
5. Аммон Л.Ю. Компьютерное моделирование процесса зарождения наноразмерных частиц при золь-гель синтезе / Аммон Л.Ю., Жабрев В.А. // Известия СПбГЭТИ(ТУ). – 2012 г., №16(42) – С. 78 - 80.

#### Публикации в прочих изданиях:

6. Zhabrev V. The internal and external sources of self-organizing processes in chemical reactions (пер. с англ.: Внешние и внутренние источники процессов самоорганизации при химической реакции) / Ammon L., Zhabrev V., Chuppina S., Margolin V. // The Optimization of the Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials. Proceedings of the 8th Israeli-Russian Bi-National Workshop. Ed. By M. Zinigrad and L. Leontiev. Jerusalem, 2009. – 2009. – P. 96 - 108.
7. Аммон Л.Ю. Моделирование процесса синтеза фрактальных наноразмерных пленок для фрактальных антенн и устройств нанорадиоэлектроники / Аммон Л.Ю., Марголин В.И., Жабрев В.А. // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". – 2009 г., №6. – С. 3 - 10.
8. Аммон Л.Ю. Моделирование процесса роста наночастиц методом ограниченной диффузией агрегации // Материалы Второго межд. конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Межд. форум по нанотехнологиям, Москва, 6-9 окт. 2009. – 2009 г. – С. 581 - 583.
9. Аммон Л.Ю. Моделирование процесса образования органо-неорганических гибридов при щелочном гидролизе силикатов // Материалы XI Молодежной научной конференции Института химии силикатов РАН. – С.-Пб., 9 дек. 2010. – 2010 г. – С. 12 - 14.
10. Аммон Л.Ю. Компьютерное моделирование процесса образования наночастиц при золь-гель синтезе // Материалы 64-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава университета СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сборник докладов студентов, аспирантов и молодых ученых – Санкт-Петербург, 25 янв -5 фев. 2011. – 2011 г. – С. 46 - 50.с
11. Аммон Л.Ю. Компьютерное моделирование процессов синтеза наноразмерных частиц и наноразмерных пленок / Аммон Л.Ю., Жабрев В.А. // Материалы конференции «Температуроустойчивые функциональные покрытия». – С.-Пб., 24-26 апр. 2012. – 2012 г. – С. 11 - 12.

#### Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ:

12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616204. Аммон Л.Ю. «Компьютерное моделирование образования наночастиц при золь-гель технологии».
13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012615420. Аммон Л.Ю. «Компьютерное моделирование процессов образования наноразмерных структур при золь-гель синтезе».

---

Подписано в печать 22.11.12. Формат 60\*84 1/16  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1.0  
Тираж 100 экз. Заказ 127

---

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательства СПбГЭТУ "ЛЭТИ"  
Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"  
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5