

УДК 501.+544.015.2+544.023.23

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

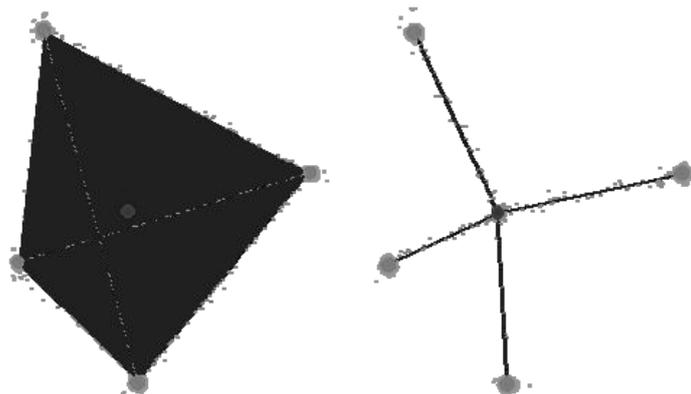
Л.Ю. Аммон

*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  $Si(OC_2H_5)_4$  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  $Si(OC_2H_5)_4$  или при щелочном гидролизе силикатов. В результате реакции образуются наночастицы кремнезема, структурная модель которых представлена кремнекислородными тетраэдрами  $[SiO_{4/2}]$ . 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  $Si - O - Si$ ).

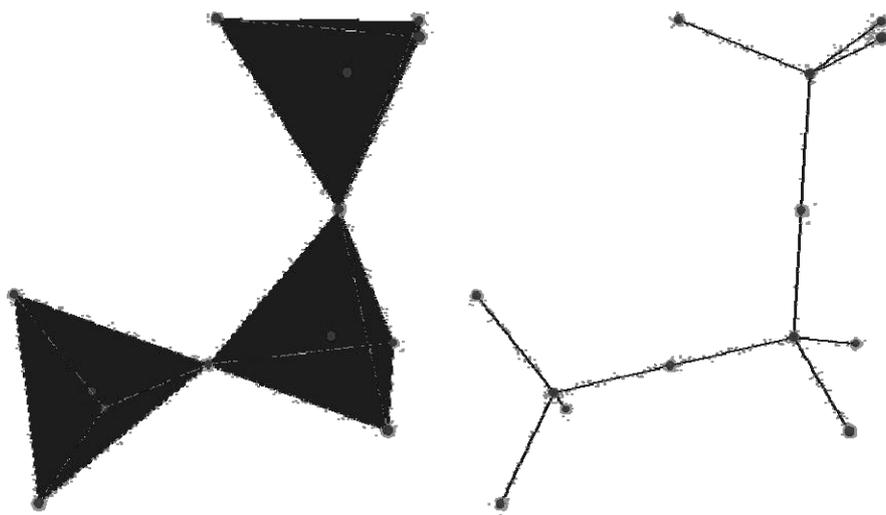


Рис. 2. Кластер из трех частиц.

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:

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

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:

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

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.

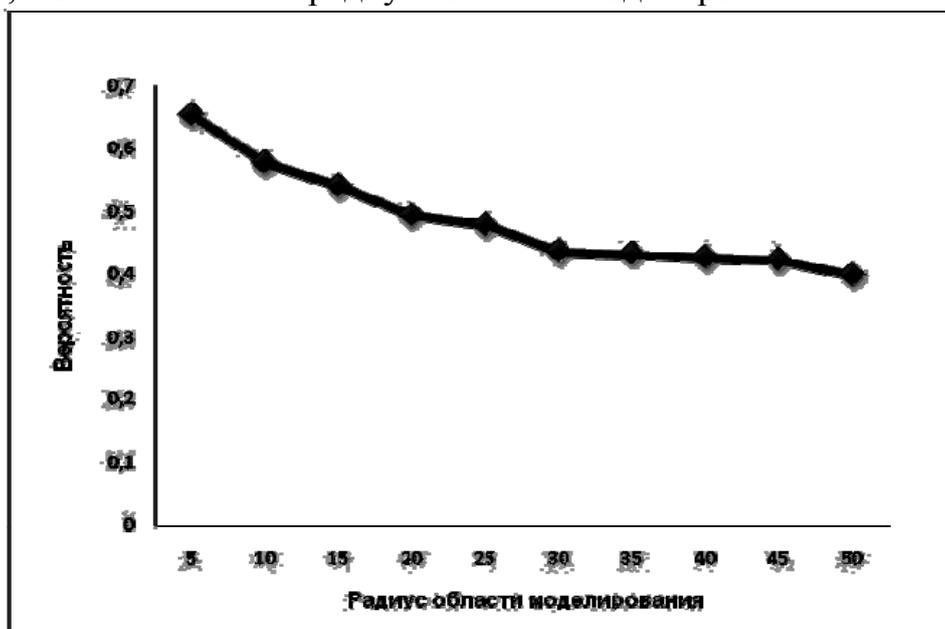


Рис. 3. Полученная зависимость вероятности образования тримера от размера области моделирования.

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 тримеров 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. Ламбозо-Бадер, Ж.-К. Депензе. – 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.