

УДК 519.246.2

І.Г. Каюн, О.П. Мисов, С.Г. Калашніков

МОДЕЛЮВАННЯ СЕДИМЕНТАЦІЇ ЧАСТИНОК ПРИ ФОРМУВАННІ НАНОСИСТЕМ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Методом імітаційного моделювання досліджено процес седиментації наночастинок. Запропоновано дефектність пакування наноструктур використовувати як критерій якості пакування. Встановлено закономірності формування наноструктур з частинок, розміри яких розподілені за різними законами.

Формування нано- та субмікронних структур високої якості необхідних розмірів при малих матеріальних затратах залишаються актуальними на сьогоднішній день. Перспективним напрямом одержання вказаних об'єктів є метод самоскладання частинок.

На процес формування названих структур впливають сили в'язкого тертя в розчині, поверхневий натяг, гравітаційні, Ван-Дер-Вальсові, броунівські. Певний внесок у цей процес вносить дисперсність частинок. Значення цього параметра визначається розмірами, розбіжністю в розмірах частинок та їх формою. Більш повне уявлення про дисперсність дає крива розподілу щільності ймовірності частинок за розмірами.

Дослідження особливостей формування наноматеріалів та розробка новітніх методів їх одержання потребує глибокого вивчення закономірностей взаємодії між частинками. Визначити складні залежності впливу різних факторів та їх комбінацій на формування наносистем із самоупорядкуванням можливо за допомогою комп'ютерного моделювання.

Існуючі комп'ютерні програми реалізують моделювання процесу самоупорядкування частинок лише для вирішення окремих задач. Так, методом броунівської динаміки з використанням реалістичних потенціалів міжчастинкової взаємодії досліджена кінетика формування кристалічних колоїдних структур при самоорганізації ансамблів сферичних наночастинок у модельних ліозолях металів [1,2]. Інший метод моделювання призначений для дослідження динаміки та пакування наночастинок у висихаючому розчиннику на підложці з візуалізацією процесу самоорганізації й фінального розподілення наночастинок на підложці [3].

Ці методи непристосовані для реалізації

процесу самоорганізації при формуванні наноматеріалів під дією гравітаційних сил. Вирішення цих задач можливе за допомогою системи візуалізації стохастичного процесу упорядкування частинок. Остання реалізована, враховуючи складність та багатовекторність задачі, у комп'ютерній програмі «Імітаційне моделювання седиментації колоїдних частинок» [4]. Особливістю цієї програми є моделювання осадження частинок з урахуванням їх фізичних параметрів та гравітаційних сил. Значення розмірів частинок виражається у пікселях (pxl). Кількість частинок, їх діаметри, закон розподілу за розмірами, координати центрів кожної частинки характеризують початковий стан системи. Початкові параметри частинок характеризуються дисперсією, яка визначає ступінь відхилення діаметрів частинок від середнього значення.

$$D = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2, \text{ pxl}^2, \quad (1)$$

де D – дисперсія діаметрів частинок; n – кількість частинок; x_{cp} – середнє значення діаметра частинок; $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$ – ряд значень діаметрів частинок.

Іншим параметром є концентрація, що визначається як відношення площі S , що займають частинки, до загальної площі зони S_{no} , в якій відбувається осадження:

$$C = \frac{S}{S_{no}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Для оцінювання кінцевого стану системи в існуючих програмах імітаційного моделювання

самоорганізації частинок для кількісного оцінювання дефектності пакування використовується усереднений показник d [5], який характеризує локальне оточення частинок в наноструктурах (агрегатах):

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N n_i}{1 \cdot N}, \quad (3)$$

де N – кількість частинок у системі; n_i – число сусідніх частинок i -тої частинки; 1 – максимальне число сусідніх частинок (для 2D-структури приймається $l=6$).

Оцінювання дефектності осадження полідисперсних частинок методом [5] призводить до неточностей розрахунків, тому що не завжди додержується указане прийняте число сусідніх частинок. Оцінювання дефектності запропонованим методом дає можливість обійти дану проблему шляхом розрахунку відносної щільності пакування частинок. Отже, на нашу думку, дефектність пакування P' більш доцільно оцінювати як відхилення відносної щільності пакування від теоретично можливої:

$$P' = \rho_t - \frac{S}{S_r} \cdot 100\%, \quad (4)$$

де S – сумарна площа частинок; S_r – площа зайнята частинками при упаковці; ρ_t – теоретична максимальна відносна щільність пакування, %.

Як було сказано вище, при самоскладанні субмікронних частинок однією з основних діючих сил є гравітаційна. В такій системі переважає вертикальний рух частинок. Зміщення з вказаної траєкторії можливе лише у випадку зіткнення частинок між собою. Кількість зіткнень залежить від концентрації частинок.

На рис. 1 надано вплив концентрації та розмірів монодисперсних частинок на якість пакування наноструктури. Кожна точка графіка є усередненим значенням п'ятдесяти результатів моделювання. З рис. 1 видно, що підвищення концентрації призводить до зниження дефектності пакування за подібними залежностями для різних розмірів частинок. З частинок більших розмірів формуються наноструктури з більшою дефектністю пакування. Вказані закономірності задовільно апроксимуються експоненційною залежністю другого порядку з достовірністю апроксимації від 0,9910 до 0,9976.

Кількість дефектів одержаної наноструктури головним чином зумовлюється початковим положенням частинок в зоні осадження. Отже, при більш високих концентраціях частинки розташовуються більш рівномірно, що призводить до збільшення якості пакування.

Таким чином, одержання структур з теоретично можливою максимальною відносною щільністю мало ймовірно, тому що крива виходить в режим насичення, тобто подальше підвищення концентрації практично не призводить до змін дефектності. Це пов'язано з особливістю руху частинок в зазначених вище умовах осадження.

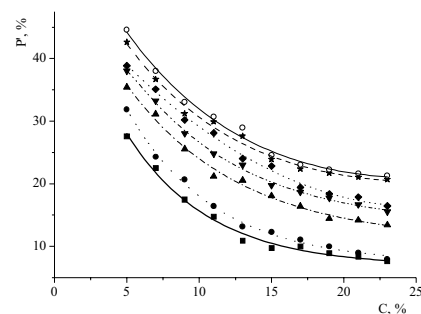


Рис. 1. Залежність якості пакування наноструктури P' від концентрації частинок C для різних діаметрів частинок, ρ_{xl} : ■ – 4; ● – 5; ▲ – 6; ▼ – 7; ◆ – 8; ★ – 9; ™ – 10; апроксимовані ряди, ρ_{xl} : — – 4; ● – 5; ● – 6; —●— – 7; ●●● – 8; ---- – 9; ——— – 10

На практиці одержання монодисперсних частинок неможливо. Тому більш наближеними до дійсності та інформативними є закономірності формування наноструктур з полідисперсних частинок, параметри, яких визначаються ступенем відхилення діаметрів від середнього значення, (f).

На рис. 2 надані залежності впливу дисперсії частинок, розміри яких розподілені за рівномірним законом з різним ступенем відхилення діаметрів від середнього значення на дефектність пакування. Значення ступеня відхилення змінюється від 10-90%. Зменшення дисперсії частинок призводить до зменшення дефектності структур. Залежності впливу ступеня відхилення діаметрів частинок від середнього значення на дефектність пакування подібні між собою, але збільшення показника f призводить до зменшення швидкості зміни дефектності.

Кожна з одержаних на рис. 2 точок є усередненим значенням дефектності для заданих вихідних значень, повторюваність та відтворюваність яких є важливим фактором для практичного використання результатів. На рис. 3 надано діапазон відхилення результатів осадження полідисперсних частинок, розподілених за рівномірним законом при вихідних параметрах моделювання: кількість частинок – 320, радіус – 10, відхилення кількості частинок – 70%, відхилення діаметра частинок – 70%. З рисунку видно, що ступінь статистичного відхилення дефектності пакування змінюється в діапазоні від 20% до 35%. Гістограма показує, що найбільша щільність розрахункових точок одер-

жаних у результаті імітаційного експерименту спостерігається при дисперсії 5,2–5,5 pxl^2 .

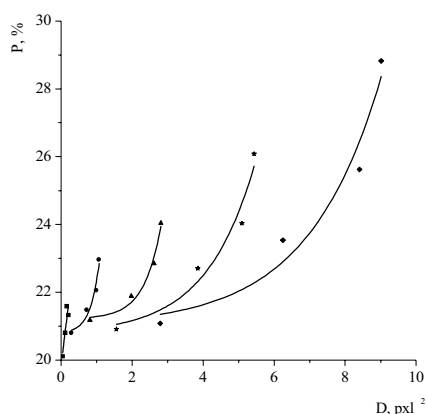


Рис. 2. Залежність значення дефектності пакування від дисперсії частинок при різних ступенях відхилення діаметрів від середнього значення, f :
 ■ – 10%; ● – 30%; ▲ – 50%; ★ – 70%; ◆ – 90%;
 — — апроксимовані ряди, pxl

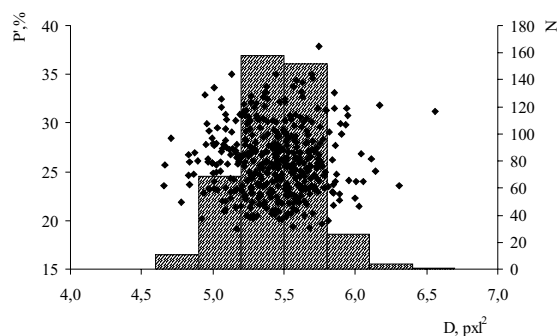


Рис. 3. Ступінь відхилення результатів осадження полідисперсних частинок розподілених за рівномірним законом: N – кількість частинок в кожному кластері гістограми

Однак, формування наноструктур може відбуватися із частинок, розміри яких розподілені за різними законами. Кожен закон характеризується своїми властивими їм параметрами [6]. Формування низки вихідних діаметрів частинок і відповідних дисперсій для кожного заданого закону розподілення здійснюється шляхом генерації псевдовипадкових чисел X_i , які одержані методом оберненої функції за формулою

$$X_i = F^{-1}(U_i), \quad (6)$$

де F^{-1} – обернена функція розподілу; U – псевдовипадкове число, розподілене за рівномірним законом в інтервалі від 0 до 1.

Найбільш повно можливі варіанти розподілів частинок описуються низкою законів, які можна об'єднати в групи подібності за формою кривої розподілу випадкової величини. Закони

розподілів Релея, Пуассона та нормального мають форму параболи, екстремум якої, у залежності від параметрів, зміщений в бік менших значень розмірів частинок, форма кривої експоненційного розподілу тотожна своїй назві. Вид залежності бета-розподілу визначається параметрами a, b . Так, при $a < 1, b < 1$ – графік випуклий та прагне до нескінченності на межах. Безперервний рівномірний розподіл є одним з випадків бета-розподілу.

Отже, за допомогою вказаних закономірностей із застосуванням програмного пакета MatLab можливо сформувати ряди значень вихідних діаметрів частинок і відповідних дисперсій для кожного заданого закону розподілення. Ці значення є аргументом для визначення дефектності пакування при формуванні наноструктур для комп'ютерної програми «Імітаційне моделювання седиментації колоїдних частинок» [4]. Результат генерації псевдовипадкових чисел визначається як формою функції розподілу, так і випадковістю значення аргументу U . В результаті шкала розрахованих значення дисперсії (вісь абсцис) має нерівномірний характер.

Як видно з рис. 4 для систем сформованих за законами розподілу Релея, Пуассона та нормального збільшення дисперсії призводить до зменшення дефектності за експоненційним законом. Тоді, як для рівномірного та бета-закону розподілу, збільшення дисперсії призводить до збільшення дефектності пакування за лінійною та логарифмічною залежністю відповідно. В цьому випадку логарифмічна залежність близька до лінійної. Таким чином, однотипність закономірностей дефектності сформованих структур визначається подібністю вихідних законів розподілу частинок. Дефектність пакування системи, сформованої за експоненційним законом, при збільшенні дисперсії змінюється немонотонно з мінімумом при 3 pxl^2 .

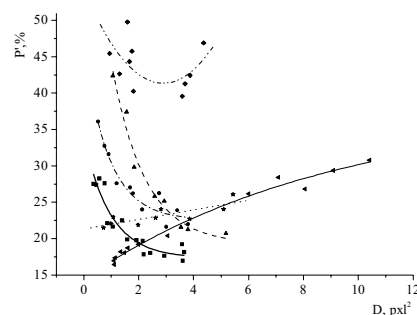


Рис. 4. Залежність дефектності P від дисперсії частинок D для різних законів розподілу частинок:

- – нормальний; ● – Релея; ▲ – Пуассона;
- ⊥ – бета-закон; ◆ – експоненційний; ★ – рівномірний;
- апроксимовані ряди: ---- – Пуассона; —●— – Релея;
- – експоненційний; ●●●— – рівномірний;
- — бета-закон; — — нормальний

Крім того, як видно з рис. 4 максимальна дефектність пакування частинок спостерігається для експоненційного закону розподілення, мінімальна – для бета-закону. Максимальний діапазон зміни дефектності притаманний закону Пуассона, мінімальний – рівномірному, тобто, останній менш чутливий до коливань дисперсії. Для частинок, розподілених за нормальним законом, дисперсія в діапазоні від 2 до 4 ρx^2 практично не впливає на дефектність пакування, яка залишається на найнижчому рівні. Отже, у такому діапазоні дисперсій цей закон розподілення частинок найбільш сприятливий для одержання наноструктур з мінімальною дефектністю.

Висновки

Встановлено, що осадження частинок при дії лише гравітаційних сили не дає можливості одержання абсолютної бездефектної структури. Вплив різних факторів на процес самоупорядкування частинок визначається наступними закономірностями:

– збільшення концентрації монодисперсних частинок та зменшення їх діаметрів призводить до зменшення дефектності пакування;

– дефектність наносистем з полідисперсних частинок залежить від закону розподілу частинок за розмірами. Для розподілів Релея, Пуассона та нормального зменшення дефектності відбувається за експоненційним законом, для рівномірного та бета-закону – збільшення дисперсії приводить до збільшення дефектності пакування за лінійною та логарифмічною залежністю відповідно;

– однотипність закономірностей дефектності сформованих структур визначається подібністю вихідних законів розподілу частинок;

– найкращі результати можливо одержати при бета-законі розподілу та малих значеннях дисперсії.

Практичне використання результатів можливе шляхом передбачення в технологічному процесі операцій з цілеспрямованого сортування частинок. Це призводить до формування наборів частинок, найбільш прийнятних для одержання наноструктур з мінімальною дефектністю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П. Общие закономерности кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журн. – 2009. – Т.71. – № 3. – С.314-329.
2. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П. Кинетика кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журн. – 2009. – Т.71. – № 3. – С.342-346.
3. Алфимов М.В., Кадушиников Р.М., Штуркин Н.А. Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т.1. – № 1-2. – С.127-133.
4. Свідоцтво № 49170 Україна. Про реєстрацію авторського права на службовий твір Комп'ютерна програма „Імітаційне моделювання седиментації колоїдних частинок” / О.П. Мисов, І.Г. Каюн, С.Г. Калашніков. (Україна). – №48532; Заявл. 14.01.2013; зареєстровано 18.05.13 у Державному реєстрі свідоцтв про реєстрацію авторського права на твір.
5. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П. Дефекты коллоидных кристаллов // Коллоидный журн. – 2009. – Т.71. – № 3. – С.330-341.
6. Сигорский В.П. Математический аппарат инженера. – К.: Техника, – 1977. – 768 с.

Надійшла до редакції 17.06.2013