

САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОГЕЛЕЙ УГЛЕРОДА

Жуковский М.С.⁽¹⁾, Безносюк С.А.^{(2)*}, Лерх Я.В.⁽²⁾, Жуковская Т.М.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Алтайский государственный технический университет, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038, Россия

⁽²⁾ Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049, Россия
*Факс: + 7 (3852) 36-39-21 E-mail: bsa1953@mail.ru

Введение

Изучение гидрозолей ультрадисперсных алмазов (УДА) в начале 90-х годов показало, что УДА в водной среде агрегированы [1]. При этом первичные частицы размером 2 нм образуют вторичные агрегаты размером 20 нм. На основании изучения гидрозолей ($C < 5\%$) было установлено, что фрактальная размерность для агрегатов составляет 2,1–2,3. Наногелевые растворы УДА с превышающей 5% концентрацией исследованы методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Для них было установлено, что фрактальная размерность полученных во взрывной камере («объёмный» тип фрактала) УДА изменяется в пределах 2,2–2,84 и 2,2–2,94 для алмазов, полученных при подрыве зарядов в бассейне («поверхностный» тип фрактала). При этом было показано, что наночастицы, чей размер превышает 3 нм, сохраняют свою форму и слипаются гранями, образуя фрактальные кластерные структуры с размерами кластеров 30–40 нм. Наличие устойчивых уровней агрегации у детонационного углерода было обнаружено и по результатам адсорбционных измерений.

Целью данного исследования являлось теоретическое определение морфологической структуры гелей наночастиц углерода в мезопорах материалов. Для достижения этой цели решен ряд задач моделирования.

1. Построены компьютерные модели для описания формирования нанокластеров в рамках подхода ограниченной диффузией агрегации с варьируемой концентрацией наноагрегатов кластеров в рамках подхода кластер-кластерной агрегации [2].

2. Вычислены параметры межчастичных взаимодействий методом нелокального функционала плотности и построены модели релаксации и самоорганизации фрактальных наноструктур методом молекулярной механики.

3. Применены теория термодинамических функций, теория фрактальной размерности и теория информации Шеннона для описания

углеродных наногелей, сформированных по алгоритму кластер-кластерной агрегации наночастиц углерода.

Математическое моделирование

Концентрация N наночастиц в системе V ячеек пространства материала:

$$C = \frac{N}{V} \cdot 100\%$$

задаёт пористость материала по формуле

$$P = 100\% - C.$$

Вычисление термодинамических функций и фрактальной размерности системы атомов строится следующим образом.

Внутренняя энергия наносистемы n атомов определяется в парном приближении:

$$E = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n S_{ij} \varepsilon_{ij}(R_{ij})$$

Здесь S_{ij} – матрица смежности атомов с номерами i, j , соответственно.

Энтропия размещения N наночастиц в системе q ячеек пространства материала даётся известной формулой комбинаторики:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{\prod_{i=1}^q N_i!}$$

Здесь N_i – число наночастиц в i -той ячейке.

Свободная энергия Гельмгольца системы наночастиц задаётся, как обычно, формулой:

$$F = E - TS.$$

Фрактальная размерность наносистемы:

$$N(L) = \frac{b}{L^D}$$

где L – длина ячейки в сетке; D – фрактальная размерность; N – число занятых ячеек в сетке; b – эмпирическая константа.

Для вычисления информации Шеннона виртуальных наноагрегатов был использован принцип сигнатуры.

Структура представляется графом связей, где вершинами являются моночастицы, составляющие кластер, а рёбра – связи мономеров между собой. Причём, связь образуют лишь соседние частицы. Каждая пара частиц соединена только одним ребром.

Число рёбер, выходящих из вершины, определяют её степень. Можно выделить 26 типов вершин, различающихся числом рёбер, выходящих из них.

Для вычисления информации по Шеннону использовалась известная формула:

$$I_s = -\sum p_i \cdot \log_2 p_i,$$

где $p_i = N_i / N$ – вероятность появления i -го типа вершины. Здесь N – общее число вершин, N_i – число вершин данного типа.

Результаты и обсуждение

Свойства наногеля синтезированного в условиях кластер-кластерной агрегации в мезопоре размером $100 \times 100 \times 100$ нм³ из углеродных (алмазных) наночастиц с линейным размером $3.33 \times 3.33 \times 3.33$ нм³ соответствуют выбору сетки (30x30x30) 27000 ячеек. Ранее нами были получены результаты компьютерного моделирования заполнения такой системы ячеек [3].

Расчёты и имитация кластер-кластерной агрегации в порах фрактальных наногелей алмазоподобных наночастиц показали существование трёх форм структур: «рыхлый гель» ($P > 50\%$), «клеточно-матричный гель» ($50\% > P > 20\%$), и «твёрдый гель» ($P < 20\%$). Две из них показаны на рис. 1,2.

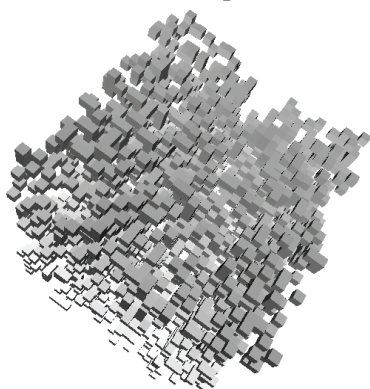


Рис. 1. «Рыхлый наногель», пористость 90%.

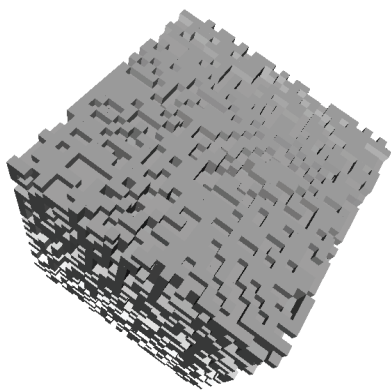


Рис. 2. «Клеточно-матричный наногель», пористость 30%.

В Табл. 1 приведены морфологические параметры наногелей наноалмазных частиц.

Табл. 1. Пористость P , информация Шеннона I_s , фрактальная размерность D в зависимости от числа N наноалмазных частиц в мезопоре.

N	P, %	I_s , бит	D
2700	90	2.628	2.454
5400	80	3.105	2.658
8100	70	3.404	2.753
10800	60	3.606	2.816
13500	50	3.713	2.862
16200	40	3.753	2.898
18900	30	3.765	2.929
21600	20	3.659	2.956
24300	10	3.275	2.979
27000	0	0.764	3

Выводы

1. Для неравновесных процессов синтеза наногелей алмазоподобных наночастиц в мезопорах корреляционная связь между шенновской информацией топологической наноструктуры межчастичных связей и морфологическими параметрами, такими как фрактальная размерность и пористость, имеет нелинейный характер.

2. В самособирающемся наноагрегате для «клеточно-матричных» наногелей имеются максимальные значения «куполообразной» шенновской информации. Наряду со сложной системой нанопор эти стабильные наносистемы, вместе с тем, обладают прочным каркасом сравнимым с «твёрдым гелем» и проницаемостью (пористость до 50 %) сравнимой с «рыхлым гелем», что делает их полифункциональными материалами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-08-00053-а и тематического плана ФАО РФ.

Литература

1. Верецагин А.Л. Детонационные наноалмазы. Бийск. Изд-во Алт. Гос. Техн. Ун-та, 2001.
2. Beznosyuk S.A., Lerh Ja. V., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Computer simulation of growing fractal nanodendrites by using of the multi-directed cellular automatic device, Mater. Sci. & Engineer. C 2007; 27: 1270-1273.
3. Beznosyuk S.A., Lerh Ja. V., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M., Informational approach to self-assembling aggregation of colloidal nanoparticles. Mater. Sci. & Engineer. C 2009; 29: 884-888.