

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР

УДК 541.16:539.2:514.11

В.В. Картузов, А.А. Крикля

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ЧИСЛЕННАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА НАНОСТРУКТУР НА БАЗЕ МЕТОДА ВОРОНОГО–ДЕЛОНЕ

Ключевые слова: математическое моделирование, нанопористый углерод, разбиение Вороного–Делоне, водородная емкость

Представлена математическая модель для определения пористости наноструктур. Суть ее в разбиении методом Вороного–Делоне исходного кластера на тетраэдры с последующим вычислением размеров нанопор как пустот внутри каждого тетраэдра и определением каналов между ними как соединений пустот двух соседних тетраэдров. Построена карта пор и вычислен объем пор кластера. Вычисления произведены на базе пакета компьютерных программ MatLab.

Современные наноструктурные углеродные материалы, в частности нанопористый углерод, полученный из карбидов [1], являются перспективными для использования в качестве систем для хранения водорода, а также для адсорбции токсических веществ и транспорта биомолекул. В соответствии с идеей конструирования структуры материала с прогнозируемыми свойствами разрабатываются материалы с заданными пористостью, размером пор и распределением пор по размерам [1]. Неотъемлемой частью этой задачи является определение численных значений ключевых параметров системы с помощью моделирования.

Одним из способов математического описания, которые могут быть применены к пористым системам, является разбиение Вороного–Делоне [2]. Пусть задана система точек S (например кластер из N атомов) в области пространства W . Для любой точки системы S можно указать область подпространства из W , все точки которой ближе к выбранной точке, чем к любой другой точке системы S . Такая область называется многогранником Вороного для этой точки. В трехмерном пространстве многогранник Вороного является выпуклым многогранником. Например, в случае периодической структуры системы многогранником Вороного является ячейка

© В.В. КАРТУЗОВ, А.А. КРИКЛЯ, 2010

Вигнера–Зейтца [3]. Заданное разбиение пространства на многогранники Вороного однозначно определяет некую систему точек, а также однозначно определяется этой системой точек. Многогранники Вороного покрывают пространство без щелей и наложений. Симплексом Делоне называется только такой тетраэдр из точек системы S , который вписан в сферу, не содержащую других точек системы S . Набор таких тетраэдров D определяет триангуляцию системы S , т. е. разбиение системы на совокупность тетраэдров D без наложений и щелей, и называется разбиением Делоне. Триангуляция Делоне D однозначно определяет систему S , и данная система S однозначно определяет триангуляцию Делоне D занимаемой ею области пространства. Центры описанных вокруг тетраэдров из разбиения Делоне D сфер одновременно являются вершинами разбиения Вороного для S . Вследствие такой связи употребляется термин «разбиение Вороного–Делоне» (РВД). Если точки системы S – это атомы определенного одинакового радиуса, то построение РВД сохраняет все свои свойства.

Симплициальной полостью, согласно работе [2], называется пространство объема тетраэдра (трехмерного симплекса), не занятое атомами, находящимися в его вершинах. Центром симп-

лициальной полости в РВД является центр описанной вокруг тетраэдра сферы. Такую полость будем считать порой, а центр симплекса – центром поры. Симплициальная полость для тетраэдрической конфигурации четверки шаров ограничена непроницаемыми поверхностями шаров и плоскими гранями симплекса, через которые можно проникнуть внутрь полости. Через плоские грани симплекса некий зонд в виде шара радиуса r_{am} (например адсорбируемый атом) может проникнуть вглубь симплекса к центру поры. Отрезок, соединяющий центры симплексов, назовем поровым каналом, а его ширина определяется радиусом описанной вокруг общей грани окружности. Таким образом, в симплициальной полости может быть помещен шар радиусом не более $r_{sph} - r_{am}$ (так называемый радиус интерстициальной сферы), а проникнуть в симплициальную полость через каждую грань из соседней полости может шар радиусом не более $r_{гр\text{ани}}^i - r_{am}$ (где $i = \overline{1..4}$ – номер грани), так называемым радиусом горла.

Полученные четыре определяющих параметра (r_{sph} и $r_{гр\text{ани}}^i$) для каждой четверки атомов, которые образуют тетраэдр в РВД, характеризуют величину симплициальной поры и размер канала, соединяющего соседние симплициальные полости через i -тую ($i = \overline{1..4}$) грань.

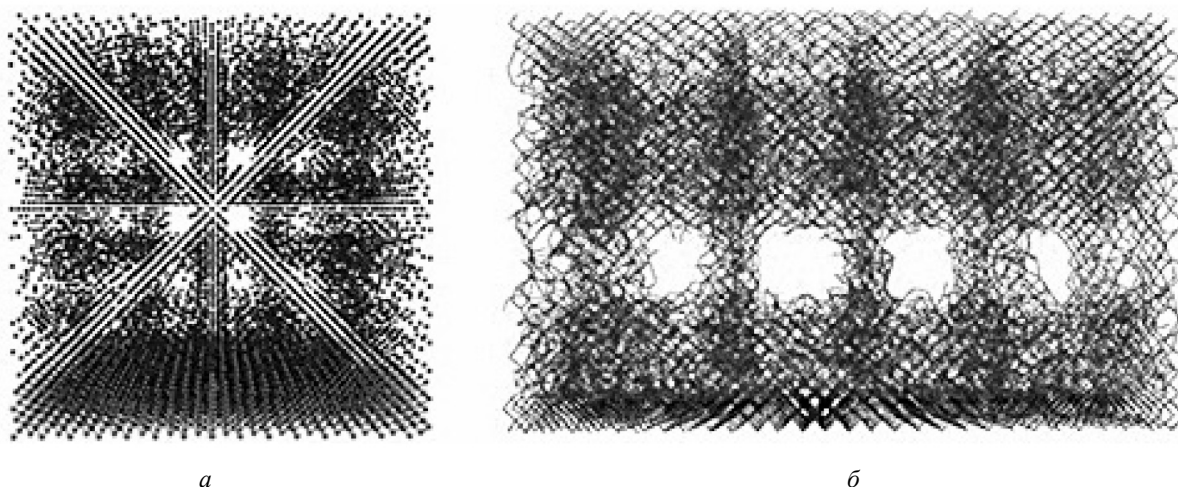


Рис. 1. Нанопористые кластеры в 11700 (а) и 5400 (б) атомов углерода на тонкой подложке карбида кремния (внизу)

Атом или молекула, адсорбируемые кластером вещества, могут проникнуть внутрь кластера и перемещаться между симплексами внутри кластера только вдоль поровых каналов.

Система отрезков, связывающих центры таких пор, в которых вдоль отрезка, их соединяющего, может двигаться атом радиусом $\geq r$, называется картой пор для размера зонда r . По определению, такая система является частью разбиения Вороного: атомы движутся в ней вдоль граней, соединяющих вершины многогранников Вороного. Возможны три конфигурации положения центра симплекса: центр описанной сферы может располагаться внутри симплекса, вне его (открытый симплекс) и на границе симплекса (полуоткрытый симплекс). В случае открытых и полуоткрытых симплексов зонд, помещенный в симплекс, одновременно будет помещен и в соседний симплекс. В таком случае пора из открытого или полуоткрытого симплекса является частью более крупной поры – объединения с соседним симплексом. Последовательность расположения центров симплицальных полостей повторяет порядок чередования симплексов [2].

Современные пакеты прикладных компьютерных программ содержат встроенные функции триангуляции. Для приведенных далее расчетов использованы функции, реализованные в программе MatLab [4].

В работе [5] авторами был предложен метод построения нанопористых кластеров с задаваемой структурой пор. Пример такого кластера приведен на рис. 1.

Кластер построен по технологии, описанной в работе [6], и представляет собой практически куб $6,54 \times 6,54 \times 5,67$ нм ($15 \times 15 \times 14$ элементарных ячеек SiC) для 11700 атомов углерода и параллелепипед $6,54 \times 4,36 \times 4,36$ нм ($15 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек SiC) для 5400 атомов углерода. В кластере вырезана система взаимно перпендикулярных поровых каналов квадратного сечения со стороной d и расстоянием между каналами l . Структура кластера устойчива к проведению процедуры релаксации этой системы атомов методом молекулярной динамики (МД). Объем доступного пространства системы и пор опре-

Таблица 1. Интегральные характеристики кластеров, определенные методом Монте-Карло ($d = 0,6$ нм; $l = 1,2$ нм)

Количество атомов углерода	5400	11700
Объем исходного кластера, нм ³	124,32	279,73
Объем конечного кластера, нм ³	114,34	242,43
Плотность, г/см ³	0,94	1,04
Пористость, %	53,04	54,10
Объем пор, доступных для водорода, %	2,35	1,31
Доля водорода, масс.%	15,59	8,22
Удельная площадь поверхности, м ² /г	2700,15	3200,28

деляли методом Монте-Карло [7] – сеянием точек в объем кластера и сеянием шаров заданного диаметра (0,04 нм – половина длины связи в молекуле водорода) вдоль стенок пор (считается, что водород адсорбируется вдоль поверхности пор и объемное заполнение отсутствует [8]). Аналогично методом Монте-Карло определяли удельную площадь поверхности [5] (табл. 1).

Кластер с большим количеством атомов дает более точные значения интегральных характеристик, измеренных методом Монте-Карло.

Однако структура порового пространства подкластеров, образовавшихся между магистральными порами в результате релаксации исходной системы, не исследовалась. Именно она определяет возможность транспорта «гостей» внутри порового пространства подкластеров (рис. 1). Используем следующую процедуру характеристики пористого пространства подкластера. На первом шаге подкластер вырезается как совокупность координат его атомов из файла данных исходного кластера и загружается в программу на языке MatLab как система точек. На втором шаге производится разбиение Вороного–Делоне для данной системы точек, по нему строится выпуклая оболочка. На третьем шаге для каждого тетраэдра из разбиения, который находится внутри выпуклой оболочки, определяются радиусы описанной сферы (r_{sph}), радиусы ($r_{гран}^i$, $i = 1..4$ – номер грани) окружностей, описанных вокруг граней, и длины поровых каналов. Каждая вершина тетраэдра является центром сферы радиусом $r_{am} = 0,171$ нм, которая имеет физичес-

кий смысл атома углерода с эффективным вандерваальсовым радиусом [9]. Выбор радиуса диктуется вандерваальсовым характером сил адсорбции водорода в нанопористом углероде. Имея полный набор вписанных сфер, можно говорить о порах разных размеров. Интересны в первую очередь поры, доступные для зонда с радиусом бóльшим, чем радиус молекулы водорода. Длина связей углерод–углерод в кластере отражена на рис. 2 [5].

Длины связей лежат в интервале ковалентных углеродных связей. При физической адсорбции радиусы углерода и водорода принимаются рав-

ными вандерваальсовым радиусам и составляют 0,171 нм и 0,116 нм соответственно [9]. Длина связи в молекуле водорода равна 0,074 нм. Молекула водорода представлена моделью Стюарта–Бриггиба, рассчитанной согласно работе [10], и имеет цилиндрическую симметрию. Размеру молекулы поставлен в соответствие эффективный радиус – минимальный радиус такого шара, в котором молекула может вращаться. Радиус равен 0,153 нм – половине максимальной длины молекулы. Симплекс может вместить молекулу водорода, если он вписан в сферу радиусом не менее суммы вандерваальсового радиуса молекулы углерода и эффективного радиуса молекулы водорода. Радиус горла для прохода внутрь тетраэдра должен быть не менее вандерваальсового радиуса молекулы водорода. На рис. 3а изображены центры пор, удовлетворяющих этим условиям, на рис. 3б представлены исходные поровые каналы (вид сверху).

Информацию о структуре пор можно получить с помощью распределения радиусов интерстициальных сфер и радиусов горла по размеру (рис. 4).

На рис. 4б изображено распределение объемов интерстициальных шаров по размеру. Здесь не учтено взаимное перекрыwanie сфер, так что график отражает только характер пористого пространства. Суммарный объем пор, доступный зонду данного размера, рассчитывается следующим образом. Строится карта пор, т. е. среди всех тетраэдров выбираются те, в которых грани таковы, что через них может пройти указанный зонд. Такие соединенные тетраэдры являются составными порами. Суммарный объем этих пор исчисляется как сумма объемов симплициальных полостей таких тетраэдров. Объем симплициальной поры рассчитывается как объем тетраэдра минус части шаров, входящих в этот тетраэдр. Результаты приведены в табл. 2.

Для атома водорода получена карта пор (рис. 5), на рис. 5б видны исходные поровые каналы (вид сверху). В случае необходимости можно построить перколяционную карту кластера [11], ею будет такая карта пор для заданного радиуса зонда, в которой есть составная пора, содержа-

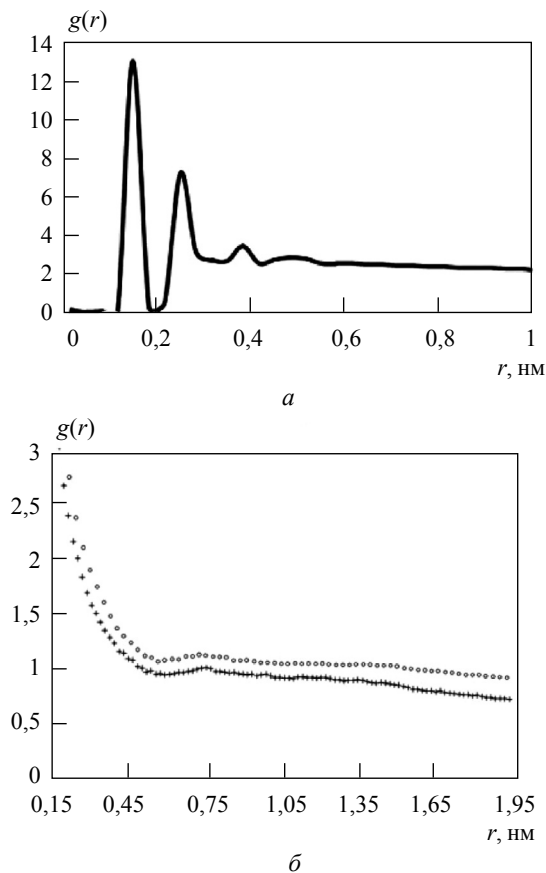


Рис. 2. Функция радиального распределения атомов, идентичная для обоих кластеров (а); функции радиального распределения центров пор, превышающих размер молекулы водорода: верхняя кривая соответствует кластеру в 11700 атомов углерода, нижняя – в 5400 (б)

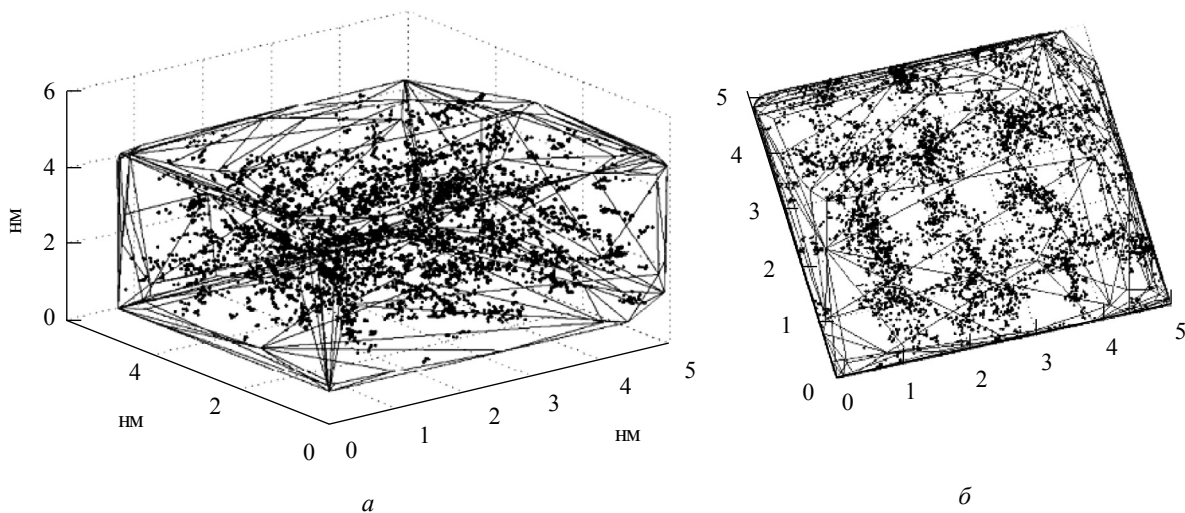
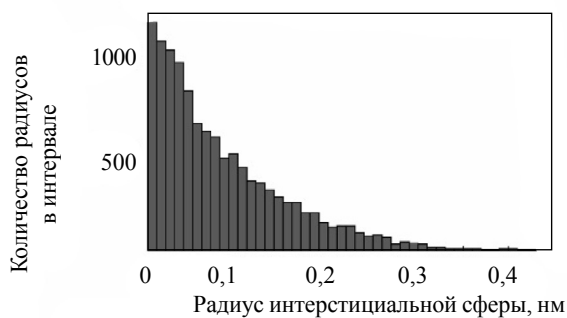
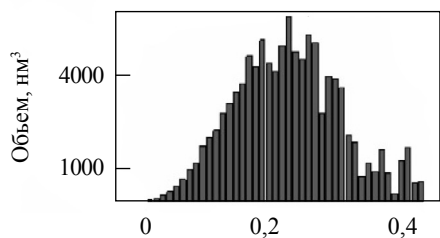


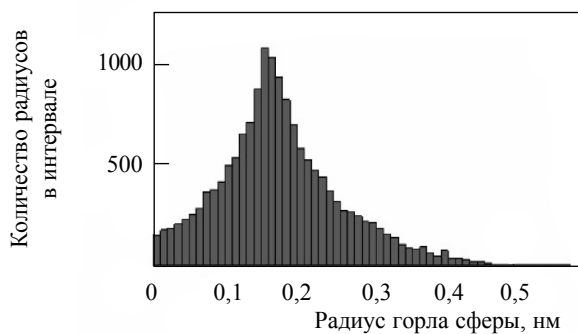
Рис. 3. Сферы в центрах симплексов, доступные молекуле водорода, внутри выпуклой оболочки (5400 атомов углерода): вид сбоку (*a*), вид сверху (*б*)



a



б



в

Рис. 4. Распределение в кластере в 11700 атомов углерода интерстициальных радиусов по размеру (*a*); объемов интерстициальных шаров (*б*); радиусов горла (*в*)

Таблица. 2. Интегральные характеристики кластеров, определенные методом Вороного–Делоне

Количество атомов углерода	5400	11700
Объем исходного кластера, нм ³	124,32	279,73
Объем конечного кластера, нм ³	105,37	212,72
Плотность, г/см ³	1,01	1,09
Объем пор, %	29,75	26,30
Доля водорода, масс. %	8,10	6,64
Удельная площадь поверхности, м ² /г	3999,31	3316,27

щая тетраэдры, находящиеся на выпуклой оболочке с разных сторон кластера.

Данный способ позволяет найти расположение и объем как открытых, так и закрытых пор. Открытой порой будут такие наборы связанных тетраэдров в карте пор, для которых хотя бы одна грань хотя бы одного тетраэдра находится на выпуклой оболочке системы атомов.

Наряду с обычной атомной функцией радиального распределения [5] (рис. 2а) по тому же принципу рассчитывается функция для системы точек, представляющих центры межатомных полостей [12], доступных для молекулы водорода. Местоположение этих точек определяется вершинами многогранников Вороного или, что эквивалентно, центрами сфер, описанных вокруг тетраэдров Делоне. Эта система точек однозначно определяется координатами атомов, но несет дополнительную информацию о структуре данной системы, поскольку каждая межатомная полость

определяется взаимным расположением сразу нескольких атомов (рис. 2б).

В данном случае у функции два ярких пика. Первый находится вблизи нуля и означает, что в кластере имеются поры, в которых молекулы водорода могут располагаться рядом, диаметр таких пор – до 0,4 нм. Второй пик – в области 0,75 нм – соответствует расстоянию между центрами заданных поровых каналов.

Таким образом, для нанопористого углерода с использованием метода Вороного–Делоне рассчитаны интегральные характеристики пористого пространства материала как адсорбента для водорода – пористость, удельная площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам. Построена пространственная карта пор для водорода. Наряду с радиальной функцией распределения атомов получена радиальная функция распределения центров пор. Данный способ позволяет анализировать структуру и свойства различных пар адсорбент–адсорбат и может быть расширен для определения фрактальных характеристик структуры, построения перколяционной карты, определения геометрии закрытых и открытых пор.

Подано математичну модель для визначення пористості наноструктур. Суть її в розбитті методом Вороного–Делоне вихідного кластера на тетраедри з подальшим обчисленням розмірів і нанопор як порожнеч усере-

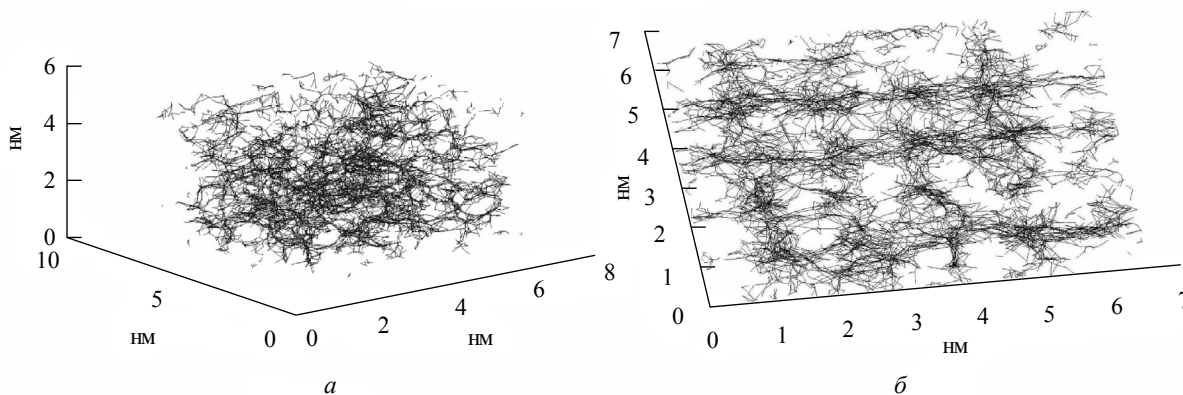


Рис. 5. Карта пор для атома водорода (кластер в 11700 атомов углерода): вид сбоку (а); вид сверху (б)

дині кожного тетраедра та визначенням каналів між ними як сполучення порожнеч двох сусідніх тетраедрів. Обчислення виконано на базі пакета комп'ютерних програм MatLab.

Ключові слова: математичне моделювання, нанопористий вуглець, розбиття Вороного–Делоне, воднева ємність

Mathematical model for determination of porosity of nanostructures is presented. Matter of model in Voronoi–Delaunay tessellation of source cluster to tetrahedrons with further calculation of sizes of nanopores as vacancies incide every tetrahedron and determination of channels between nanopores as junctions of vacancies of two neighbor tetrahedrons. Calculation performed on base of packet of computer programs named MatLab.

Key words: mathematical modeling, nanoporous carbon, Voronoi–Delaunay tessellation, hydrogen capacity

1. *Yushin G., Gogotsi Y., Nikitin A.* Carbide derived carbon // *Nanomaterials Handbook*, Ed. Y. Gogotsi, CRC Press, 2006. – P. 237–280.
2. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: СО РАН, 2000. – 214 с.
3. *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
4. *MatLab* version 7.8.0.347. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2009. [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ivt.ethz.ch/vpl/publications/reports/ab559.pdf>.
5. *Картузов В.В., Крикля А.А.* Компьютерная имитация и анализ структуры пор нанопористого углерода // *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. – 2008. – № 10. – С. 113.
6. *Картузов В.В., Крикля А.А.* Компьютерная имитация структуры пор нанопористого углерода // *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. – 2007. – № 9. – С. 85–90.
7. *Metropolis N., Ulam S.* The Monte Carlo method // *J. of the Americ. Statis. Association*. – 1949. – **44**. – P. 335.
8. *Богданов А.А.* О предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах // *Журнал технической физики*. – 2005. – **75**, № 9. – С. 139.
9. *Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М.* Среднестатистические значения вандерваальсовых радиусов элементов-органо-генов // *Журнал структурной химии*. – 1974. – **15**, № 1. – С. 118–122.
10. *Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б.* Методы исследования древесины и ее производных. – Барнаул, 2002. – 160 с.
11. *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – М., 2002. – 112 с.
12. *Медведев Н.Н., Волошин В.П.* Использование межатомных пустот для исследования структуры компьютерных моделей жидкостей и стекол // *Журнал структурной химии*. – 2005. – **46**, № 1. – С. 101–105.