

УДК 519.876.5

Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И., Меньшутина Н.В.

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тыртышников Андрей Юрьевич, студент 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: mor1.utoria@gmail.com;

Лебедев Игорь Витальевич, аспирант факультета информационных технологий и управления;

Иванов Святослав Игоревич, к.т.н., начальник управления научных исследований;

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, руководитель МУНЦ, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

В данной работе были подвергнуты анализу два перспективных метода генерации пористых структур: ограниченная диффузией агрегация и ограниченная реакцией агрегация. Модификация алгоритма ограниченной реакцией агрегации по сравнению с ограниченной диффузией агрегацией заключается в учете вероятности агрегации частицы при столкновении с кластером. Частица агрегируется не всегда, а с заданной вероятностью. Это позволяет влиять на разветвленность генерируемой структуры. Приведены расчетные данные и сделаны соответствующие выводы, показывающие преимущества и недостатки каждого из методов.

Ключевые слова: аэрогель, моделирование, структура, гелирование, *diffusion-limited aggregation*, *reaction-limited aggregation*, площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам.

DIFFERENT APPROACHES OF NANOPOROUS MATERIALS INNER STRUCTURE MODELING

Tyrtysnikov A.Yu., Lebedev I.V., Ivanov S.I., Menshutina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, two promising porous structures generating methods have been analyzed: diffusion-limited aggregation and reaction-limited aggregation. Modification of the reaction-limited aggregation algorithm is in comparison with diffusion-limited aggregation is the particle aggregation in a collision with a cluster probability consideration. The particle is aggregated with a given probability. This allows to adjust the branching of the generated structure. Calculation data are presented. Conclusions that present advantages and disadvantages of each methods are made.

Keywords: aerogel, modeling, structure, gelation, *diffusion-limited aggregation*, *reaction-limited aggregation*, specific surface area, pore size distribution.

Введение

Аэрогели относятся к классу нанопористых материалов, обладающих высокой пористостью и очень низкой плотностью. Как правило, пористость аэрогеля может достигать 90% и выше, а величина его плотности варьируется от 1 до 500 кг/м³. В настоящее время данный материал находит все более широкое применение во многих областях науки, в частности как носитель активных веществ в фармацевтической промышленности [1].

Для того чтобы создать аэрогель с нужными адсорбционными свойствами, необходимо знать его структуру. На структуру аэрогеля влияет большое количество факторов – условия гелирования, способ сушки и ее продолжительность, количество используемого растворителя и многие другие [2,3]. Чтобы сократить затраты и время на эксперименты, целесообразно использовать модели, основанные на алгоритмах, которые позволят точно спрогнозировать процесс генерации структур аэрогеля и затем исследовать структурные свойства *in silico*, тем самым уменьшив количество необходимых экспериментов.

В данной работе был реализован алгоритм агрегации, ограниченной скоростью диффузии (*diffusion-limited aggregation*, DLA), а также один из

его вариантов – агрегация, ограниченная скоростью реакции (*reaction-limited aggregation*, RLA). Особенностью RLA является учет вероятности слипания частиц аэрогеля при столкновении, чего нет в методе DLA. Таким образом, при столкновении, частица агрегируется не всегда. Благодаря этой особенности, RLA позволяет получить более разветвленную структуру при неизменной пористости.

В рамках данной работы метод RLA подвергся модификации. Изменения в алгоритме заключаются в том, что вероятность слипания (агрегации) при столкновении глобулы с центром кластеризации, либо уже с образовавшимся кластером не является константой, как в оригинальном методе. Вероятность слипания вычисляется исходя из количества соседних глобул у глобулы, с которой происходит столкновение. Вероятность слипания влияет на разветвленность генерируемой структуры.

Анализ результатов работы моделей DLA и RLA

В ходе работы было проведено моделирование структур пористых тел с различными вероятностями слипания. Для задания вероятности агрегации соседних частиц будем использовать вектор:

$$\vec{P} = (p_1, p_2, p_3, p_4), (1)$$

$$\vec{P}_5 = (1; 0,01; 0,01; 0,001), (6)$$

где p_1, \dots, p_4 – вероятности агрегации для первого-четвёртого соседа частицы, с которой происходит столкновение.

В данной работе были построены структуры для 6 наборов значений вектора (1):

$$\vec{P}_1 = (1; 1; 1; 1), (2)$$

$$\vec{P}_2 = (1; 0,1; 0,1; 0,1), (3)$$

$$\vec{P}_3 = (1; 0,1; 0,1; 0,01), (4)$$

$$\vec{P}_4 = (1; 0,01; 0,01; 0,01), (5)$$

$$\vec{P}_6 = (1; 0,01; 0,001; 0,001). (7)$$

На рисунке 1 представлены структуры одинаковой пористости (91%), но с различной разветвленностью, полученные при помощи метода DLA и модифицированного метода RLA. В том случае, когда все вероятности равны 1 согласно вектору (2), алгоритм RLA вырождается в DLA (рисунок 1,а).

На сгенерированных с помощью модифицированного метода RLA структурах был произведен расчет распределения пор по размерам. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

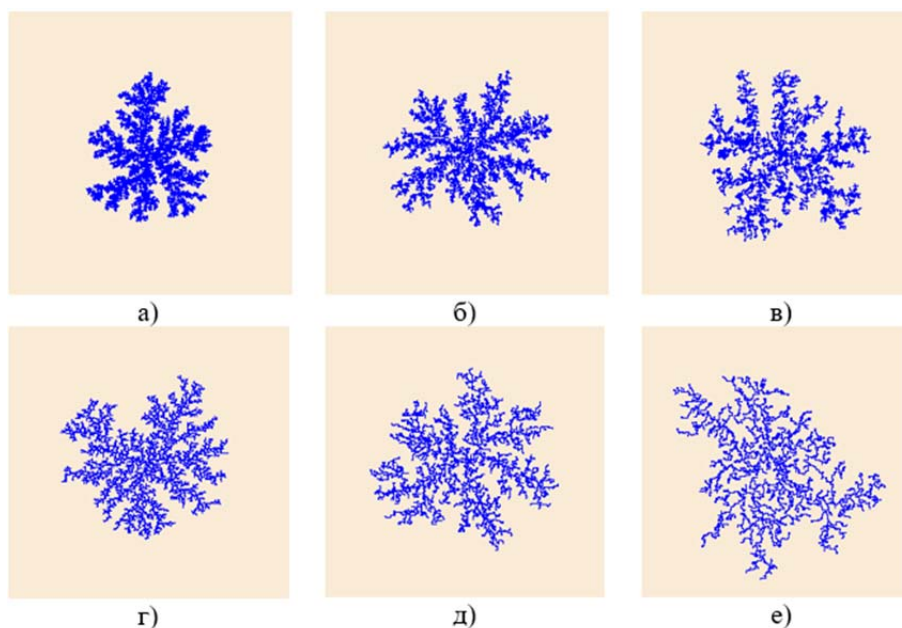


Рис.1. Двухмерные структуры, полученные с помощью модифицированной модели RLA с векторами вероятностей агрегации, задаваемые по формулам: а) (2), б) (3), в) (4), г) (5), д) (6), е) (7)

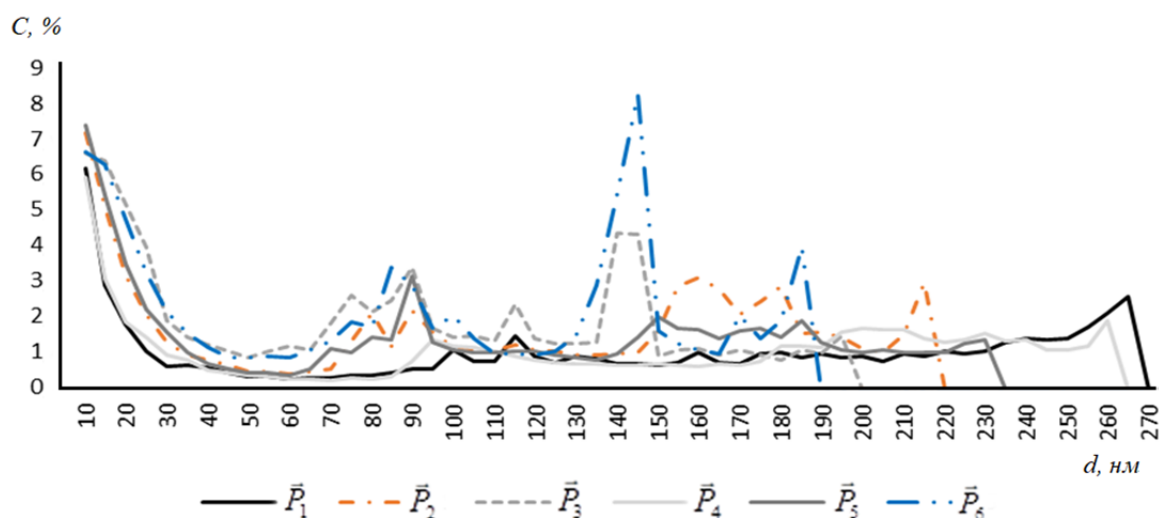


Рис.2. Распределение пор по размерам при разных векторах вероятностей агрегации в структурах, сгенерированных модифицированным методом RLA; C – процентное содержание; d – диаметр поры

Как видно из графика на рисунке 2, при уменьшении вероятностей увеличивается доля пор с размерами 130-150 нм, а максимальный размер пор уменьшается с 270 до 190 нм. Этот факт можно объяснить тем, что при уменьшении вероятностей структура становится более разветвленной, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества пор среднего диаметра за счет снижения количества пор большого диаметра.

Представленные на графике данные доказывают, что модифицированный метод может отражать изменение разветвленности структуры генерируемого каркаса аэрогеля, что влияет на распределение пор. Можно сделать вывод о том, что модифицированный метод RLA может применяться для генерации структур с одинаковой пористостью и разным распределением пор. Такое варьирование внутренней структуры необходимо для

моделирования процессов, где распределение пор играет значимую роль, например, для моделирования движения газа/жидкости внутри пор аэрогеля при помощи метода решеток Больцмана или моделирования механических [4] и термических [5,6] свойств пористых тел.

В дальнейшем планируется рассчитывать вероятности слипания частиц исходя из разветвленности структуры аэрогеля, которая будет определяться из условий гелирования исследуемого аэрогеля.

Сравнение быстродействия моделей DLA и RLA

В заключение работы была проведена сравнительная оценка производительности методов DLA и RLA. На рисунке 3 представлено сравнение производительности двух алгоритмов. Величиной, характеризующей производительность, была выбрана скорость генерации структур.

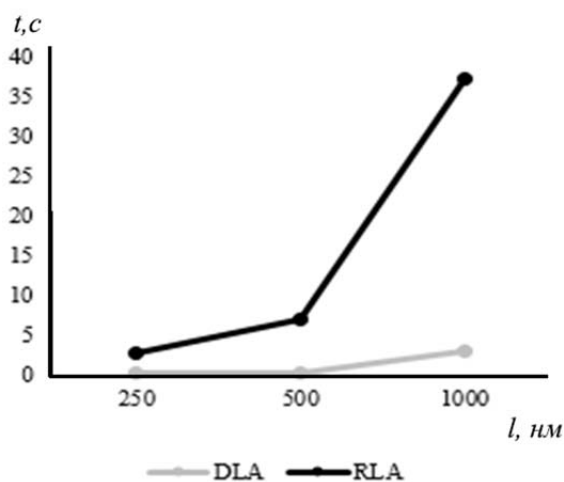
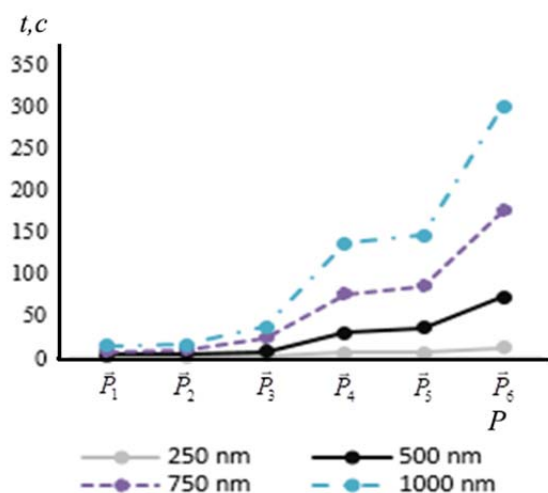


Рис.3. Сравнительная характеристика скорости работы алгоритма RLA при разных распределениях вероятностей (слева) и сравнение производительности алгоритмов RLA и DLA (справа); t – затраченное время; P – набор вероятностей согласно векторам (2)-(7); l – размер поля

На рисунке 3 показано, что чем ниже вероятности слипания, тем больше падает производительность и, соответственно, увеличивается время расчетов. Кроме этого, стоит отметить, что происходит резкое снижение скорости работы алгоритма RLA при векторе вероятностей \bar{P}_4 (5). Это объясняется снижением вероятности слипания двух и трех соседних частиц. Это приводит к увеличению доли генерации прямых линий, тем самым сильно увеличивая разветвленность структуры.

Можно сделать вывод, что при увеличении ветвистости получаемой структуры происходит падение производительности модифицированного алгоритма RLA, что особенно заметно на больших структурах. Поэтому в тех случаях, когда нет необходимости учитывать распределение пор по размерам, целесообразней использовать алгоритм DLA.

Список литературы

- Smirnova I., Arlt W. Synthesis of silica aerogels and their application as drug delivery system // *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*. 2004. P. 381-426.
- Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 152. P. 240-245.
- Błaszczczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method // *Procedia Engineering*. 2013. V. 57. P. 200-206.
- Wei G., Zhang Y., Xu C., Du X., Yang Y. A thermal conductivity study of double-pore distributed powdered silica aerogels // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017. V. 108. P. 1297-1304.
- Ebert H.-P. Thermal properties of aerogels // *Aerogels Handbook* Springer, 2011. P. 537-564.
- Li C., Cheng X., Li Z., Pan Y., Huang Y., Gong L. Mechanical, thermal and flammability properties of glass fiber film/silica aerogel composites // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 457. P. 52-59.