

előadás kivonatok (proceedings)

- Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Határfeületi aggregáció modellezése, Műszaki Kémiai Napok '99, Veszprém (1999) Proc. 238
- Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Aggregáció szimulációja két dimenzióban, Vegyészkonferencia '99 kiadványa (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Kolozsvár (1999) 24-27
- Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Az aggregációs mechanizmusok és a méreteloszlás kapcsolata, Vegyészkonferencia 2000 kiadványa (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Kolozsvár (2000) 85-90
- S. Nagy É., Y. Li, Agod A., Barkács K., Pálincás J., N. M. Esmail, Hórvölgyi Z.: Vizes kaolinszuszpenziók flokkulálása és reológiai vizsgálata, Vegyészkonferencia 2001 kiadványa (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Nagyvárad-Félixfürdő (2001) 139-142

előadások (csak abstract)

- A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Interfacial aggregation of spherical microparticles: computer simulations and real experiments, 3rd European Conference on Computational Chemistry, Budapest, Hungary (2000) Abstr. O-17 (p. 41)
- A. Agod, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi, Two-Dimensional Growth of Patterns Composed of Fine Particles, International Conference for Physics Students, Dublin (2001)
- M. Vörös, P. Basa, A. Agod, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Analysis of the cluster size distribution of 2D aggregates 8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, (2002) Abstr. OL-40 (p. 54)

szabadalom

- A. Agod, S. Beleznai, L. Jakab, L. Reich, P. Richter, Dielectric barrier discharge lamp, Date of filing: July 04, 2005, Patent No. 05254181.0

Ph.D. értekezés tézisei

AGOD ATTILA PÉTER

Szerkezetképződés modellezése nanorészecskék Langmuir-filmjeiben

Témavezető:

Dr. HÓRVÖLGYI ZOLTÁN

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia Tanszék
2006

Bordács S., Agod A., Hórvölgyi Z.: Mikroszkopikus részecskékből felépülő monorétegek szerkezetének tanulmányozása Wilhelm-filmmérlegben, Műszaki Kémiai Napok 2005 kiadványa, Veszprém (2005) 231-235

előadások (csak abstract)

A. Agod, Gy. Tólnai, Z. Hórvölgyi: Compression of nanoparticulate arrays in a film balance: computer simulations, 8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary (2002) Abstr. P-1 (p. 61)

A. Agod, Z. Hórvölgyi, P. Camp: Simulation of compression of nanoparticulate monolayers, TRACS-ACCESS-MINOS User Group Meeting, Barcelona, Spain (2003)

Z. Hórvölgyi, A. Agod, E. Hild, E. Kálmán, Gy. Tólnai: Film balance and laser-optical investigations of silica nanoparticulate films formed at water-air interface, XVIth Conference of the European Colloid and Interface Society, Florence, Italy (2003) Abstr. OR5/12 (p. 120)

Agod A.: Nanostrukturált vékonyrétegek nedves kolloid kémiai előállításának számítógépes szimulációja, PhD hallgatók első konferenciája a Vegyészmérnöki Karon, Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. 47 (1) (2003) 49–50

EGYÉB TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

folyóirat cikkek

M. Vörös, A. Agod, P. Basa, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Analysis of the cluster size distribution of 2D aggregates in terms of polydispersity, Progr. Colloid Polym. Sci. 125 (2004) 216–222

A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi and Z. Hórvölgyi: Aggregation kinetics in two-dimension: Real experiments and computer simulations, J. Chem. Phys. 114(1) (2001) 520-529

Sz. Beleznai, G. Mihajlik, A. Agod, I. Maros, R. Juhasz, Zs. Németh, L. Jakab, P. Richter: High-efficiency dielectric barrier Xe discharge lamp: theoretical and experimental investigations, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 3777-3787

DISSZERTÁCIÓHOZ SZOROSAN KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

folyóirat cikkek

Gy. Tolnai, A. Agod, M. Kabai-Faix, A. L. Kovács, J. J. Ramsden, Z. Hórvölgyi: Evidence for secondary minimum flocculation of Stöber silica nanoparticles at the air-water interface: film balance investigations and computer simulations, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11109-11116

A. Agod, Gy. Tolnai, N. Esmail, Z. Hórvölgyi, Compression of nanoparticles arrays in a film balance: computer simulations, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 125 (2004) 54–60

A. Agod, E. Hild, E. Kálmán, A. L. Kovács, Gy. Tolnai, Z. Hórvölgyi: Contact angle determination of nanoparticles: real experiments and computer simulations, *J. Adhesion* 80 (10-1) (2004) 1055-1072

S. Bordács, A. Agod, Z. Hórvölgyi: Compression of Langmuir films composed of fine particles: collapse mechanism and wettability, *Langmuir* 22 (16) (2006) 6944-6950

N. Nagy, A. Deák, Z. Hórvölgyi, M. Fried, A. Agod, I. Bársony: Ellipsometry of silica nanoparticulate LB films for the verification of the validity of EMA, *Langmuir* (2006), nyomdában

A. Agod, N. Nagy, Z. Hórvölgyi, Effect of polydispersity on the structure of particulate Langmuir films: computer simulations, elküldve a *Langmuir* folyóiratnak

előadás kivonatok (proceedings)

Agod A., Tolnai Gy., Hórvölgyi Z.: Filmmérleges kísérletek szimulációja és alkalmazása a nanorészecskéket stabilizáló vízfilm vastagságának meghatározásakor, Vegyészkonferencia 2002 kiadványa (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Kolozsvár (2002) 20-25

Hórvölgyi Z., Agod A., Hild E., Kálmán E., Tolnai Gy: Nanorészecskék peremszögének meghatározása filmmérlegben, Vegyészkonferencia 2003 kiadványa (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Kolozsvár (2003) 128-131

BEVEZETÉS

A nanotechnológia vegyési megközelítésében a létrehozandó új anyag építőkövei a molekulák és a nanorészecskék. A nanostrukturált anyag makroszkopikus tulajdonságait a részecskék egyedi jellemzői mellett az építőelemek térbeli rendezettsége is meghatározza, tehát ha megismerjük a szerkezetképződés mechanizmusait, akkor célirányosabban tervezhetjük az anyag egyes fizikai és kémiai jellemzőit. Ebben segíthet a számítógépes modell: mivel a valósággal ellentétben itt minden kézben tartható, azaz a bemenő paraméterek ismertek, és azok sokdimenziós terében szabadon mozoghatunk, ok-okozati viszonyok könnyebben és garantáltan reprodukálható „kísérletek” alapján azonosíthatók.

Az anyag szerkezetét a nanométerek tartományában alakítva új fizikai és kémiai tulajdonságok megjelenése is várható: pl. a látható fény hullámhosszának megfelelő méretskálán modulált rétegszerkezetek képesek fotonikus viselkedésre, másképp reflektálhatnak különböző hullámhosszú fénysugarakat, vagy antireflexiós bevonatként működhetnek. Egy-két dekáddal lefelé lépve, a néhány nanométeres mérettartományban a szilárdtestek sávszerkezete már eltér a makroszkopikus tömbi jellegtől, megjelennek a méretkvantált hatások. A viszonylag egyszerű, olcsó és a részecskékkel kíméletes Langmuir-Blodgett (LB) technika révén ezek az új anyagi tulajdonságok makroszkopikus méretekben is kihasználhatók. Multirétegeket létrehozva a különböző típusú nanorészecskék filmjeiből ötvözhető az anyagok mágneses, katalitikus, elektromos, optikai és mechanikai jellemzői is.

Kutatómunkámban nanorészecskék Langmuir-filmjeinek szerkezetképződését kívántam megérteni és megmagyarázni. Ehhez egy számítógépes szimulációt fejlesztettem, amellyel folyadék-fluidum

határrétegben csapdázódott, közel gömb alakú részecskékből álló rétegek filmméregbeli komprimálását modelleztem. A modell segítségével értelmeztem a részecskefilmek kollapszusának mechanizmusait, feltártam a méreteloszlás és a kialakuló szerkezet kapcsolatát, megbecsültem a részecskék peremszögét, módszert javasoltam az oldaln nyomás-terület izotermákból meghatározott párkölcsönhatási potenciálok korrekciójára, és vizsgáltam az LB-technikával létrehozott multirétegek szerkezetét. A Langmuir-filmek modellezését nem szűkítettem a számítógépes szimulációra: kísérleti munkám során kémiaiilag módosított felületű mikrorészecskék modellrendszerének filmméregbeli viselkedését tanulmányoztam a nedvesíthetőség és a határfeületet alkotó fázisok anyagi minőségének függvényében. A valós kísérletek eredményeivel megerősítettem és árnyaltam a szimulációból levont következtetéseket.

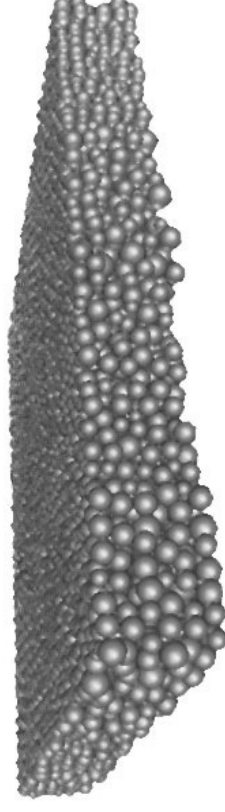
KÍSÉRLETI ÉS SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK

Alapvetően két utat követtem:

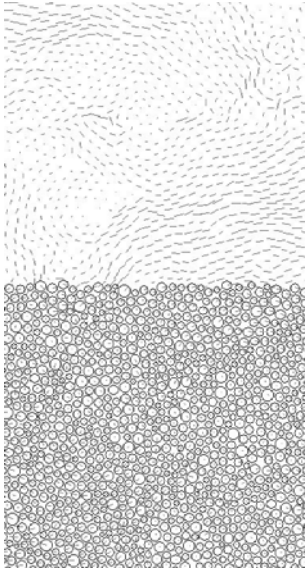
- Számítógépes szimulációt fejlesztettem, mellyel reprodukálni próbáltam a valós rendszerek makroszkopikus viselkedését, és mindeközben fényt deríteni az egyedi részecskék méretskáláján zajló mikroszkopikus mechanizmusokra.
- Mikrorészecskék – akár szabad szemmel is látható – modellrendszerét tanulmányoztam olyan körülmények között, ahol a nanorészecskék Langmuir-filmjeinek viselkedését akartam megérteni. Ehhez kétfolyadékos Wilhelm-filmmérleget építettem, amelyben a felületmódosított, részlegesen nedvesedő mikrorészecskék monorétegeit komprimáltam különböző folyadék-fluidum határrétegekben.

ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

Az LB-technika révén fotonikus kristályok, nanolitográfiai maszkok, felületi hullámvezetők és egyéb nanostrukturált vékonyrétegek alakíthatók ki nanorészecskék Langmuir-filmjeiből. A szilárd hordozón létrehozott bevonat minőségét nyilvánvalóan meghatározza, hogy a folyadék-fluidum határrétegben milyen szerkezetű réteg alakult ki. Az általam fejlesztett számítógépes modellben tetszőleges méreteloszlású, kontaktszögű és párkölcsönhatású részecskerendszer szerkezetképzése tanulmányozható, így egy nanostruktúra tervezésekor "szimulációs előkísérletek" végezhetők (4. ábra). A nanorészecskék kölcsönhatása miatt néhány nanométeres folyadékfilm lehet a felületük között, polidiszperzításuk gyakran 10-20%-ot is eléri, és messze nem hexagonális rendben tömörödnek. A szimuláció ezeknek a tökéletlenségeknek a hatásáról tud számot adni a Langmuir-filmek és a belőlük létrehozható multirétegek szerkezetének optimalizálásakor.

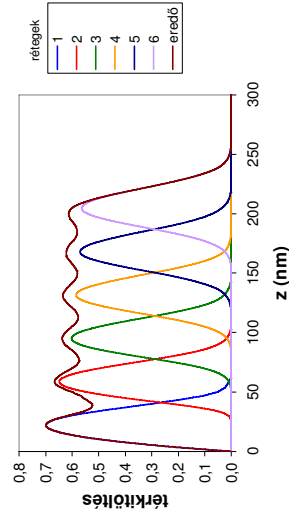


4. ábra: Hat darab, 10 mN/m oldaln yomáson húzott, átlagosan 44 nm átmérőű Stöber-szilika részecskékből álló Langmuir-filmről létrehozott multiréteg szimulált szerkezete.



2. ábra: 44 nm-es Stöber-szilika részecskék szimulált átrendeződése a kompresszió során. A részecskék középpontjában végződő szakaszok azt az irányt jelölik, ahonnan a részecskék a jelenlegi helyükre kerültek.

7. Modelt fejlesztettem részecskefilmekből LB-technikával létrehozott multirétegek szerkezetének vizsgálatára. Bementként a Langmuir-filmek szimulációjából nyert monoréteg szerkezeteket használtam. A számítógépes modell eredményei szerint az eredő térkitöltésnek lokális maximumai vannak, ahol a maximumok értéke a hordozótól távolodva fokozatosan csökken, és az egy réteghez tartozó részecskék magasságeloszlásának szórása 4-5 réteg után telítésbe hajlik (3. ábra). A modell segítségével vizsgálható a reális – azaz nem tökéletesen hexagonális, nem szorosan illeszkedő és polidiszperz részecskékből álló – filmekből létrehozott multirétegek szerkezete.



3. ábra: 44 nm-es Stöber-szilika részecskék szimulált Langmuir-filmjeiből felépített multirétegekben az egyes rétegek és a végső szerkezet térkitöltése a hordozótól mért távolság (z) függvényében.

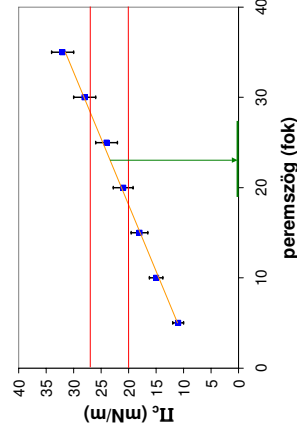
Következtéseimet Stöber-szilika nanorészecskékkal végzett valós és szimulált kísérletek eredményeinek összevetéséből vontam le, a mikrorészecskés vizsgálatokkal pedig több helyen megerősítettem érvelésemet.

EREDMÉNYEK

1. Molekula-dinamikai megközelítésű szimulációt fejlesztettem közel gömb alakú nanorészecskékből álló Langmuir-filmek filmméregbeli komprimálásának modellezésére. A számítógépes modellben a részecskék között tetszőleges centrális párkölcsönhatás megadható, a részecskehalmaz méreteloszlása és peremszöge szabadon állítható. A modell háromdimenziós, azaz a részecskék a határfeület síkjára merőlegesen is elmozdulhatnak, így alkalmas a szerkezetképződés vizsgálatára a film kollapszusának megindulása után is.
2. A szimuláció segítségével bizonyítottam, hogy a részecskék közötti párkölcsönhatási potenciál meghatározása a valós oldalinymás-terület izotermákból az irodalomban elfogadott feltételezések mellett (monodiszperz részecskehalmaz, tökéletes hexagonális rend) a kölcsönhatási energia távolságfüggésének torzulásához vezet. A részecskerendszer tömörödése a hexagonálisnál kisebb térkitöltésű állapotokon keresztül megy végbe részben az uniaxiális összenyomás, részben pedig a részecskék polidiszperzitása miatt, így az említett feltételek a párkölcsönhatás lecsengésére jellemző hosszúság következetes túlbecsülését eredményezik. A hagyományos módszer korrekciójára egy – a szimuláció eredményein alapuló – helyesbítő módszert javasoltam.

3. Megmutattam, hogy a szűk méreteloszlású, közel gömb alakú részecskék Langmuir-filmjeiben a rétegkollapszusnak alapvetően kétféle mechanizmusa lehet: gyűrődéses és kiszorulásos. A mikrorészecskés modellrendszeren végzett kísérletek és a szimuláció egybehangzó eredményei szerint a kollapszus módját elsődlegesen a részecskék nedvesedése szabja meg. A szubfázisban jól nedvesedő részecskék kiszorulnak a határrétegből, a rosszul nedvesedő részecskék monorétege összegyűrik, mechanizmusváltás 40 és 50 fokok peremszög között várható. A növekvő polidiszperzitás – azonos peremszög mellett és kiszorításos kollapszus mechanizmus esetén – a kollapszusnyomás csökkenését vonja maga után.

4. Mikrorészecskék folyadék-fluidum határfelületi modellrendszerén megmutattam, hogy a peremszög-meghatározásnak az oldálnyomás-terület izotermák integrálásán alapuló hagyományos módszere jelentősen túlbecsüli a részecskék peremszögét. Helyette egy új, a szimuláció eredményein alapuló módszert javasoltam, amely adott méreteloszlás és párkölcsönhatások mellett a kollapszusnyomás és a peremszög monoton kapcsolatára épít. (1. ábra)



1. ábra: A részecskék peremszöge a kísérleti (piros) és a szimulált (narancssárga) kollapszusnyomások (H_c) összevetésével becsülhető meg. Azt a peremszöget kell megkeresni, amelyiknél a szimuláció a valós kollapszusnyomást jelzi előre.

5. Feltártam a méreteloszlás és több szerkezetleíró mérőszám (párkorrelációs függvény lecsengési hossza, orientációs rendparaméter, szomszédszám átlaga és szórása) kapcsolatát. Megállapítottam, hogy doménszerkezetű, hexatikus rétegek csak 7-8%-nál kisebb polidiszperzitású részecskéthalmazokból hozhatók létre. Bemutattam, hogy a nanostruktúrák tervezését miként segítheti a számítógépes modell: a kívánt fedettségű és rendezettségű Langmuir-film létrehozásához a szimulációval megkereshető az ideális méreteloszlás-oldálnyomás kombináció.

6. A filmmérlegbeli uniaxiális komprimálás során a nanorészecskés Langmuir-filmek szerkezete folyamatosan átrendeződik. A számítógépes modell eredményei szerint a rétegben a szomszédos részecskék legtöbbször ugyanabba az irányba mozdulnak el, azaz a lokális rend többnyire megmarad. A filmmérleg korlátja által diktált kényszert a rendszer kollektív mozgásokkal, nagyobb egységek egyirányú elmozdulásával követi (2. ábra). Az egyirányú kompresszió és a szerkezet merevsége következtében az oldálnyomás nem skálár mennyiség, értéke irányfüggő. Mivel szűkebb méreteloszlású rendszerben a film átrendeződése során nagyobb egységek mozognak egyszerre, a lokális nyomástenzor diagonális elemeinek hányadosa jelentősebb mértékben ingadozik. A szimuláció szerint, minél szűkebb a méreteloszlás, annál nagyobb a rétegben a korlátra merőleges oldálnyomás a korláttal párhuzamosan ébredő átlagos értéktől.