

УДК 539.21

С.А. ЧИВИЛИХИН*, И.Ю. ПОПОВ*, Д.С. ЧИВИЛИХИН*, В.В. ГУСАРОВ**

ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ РОСТ СИСТЕМЫ НАНОСВИТКОВ

В работе исследуется динамика роста наносвитков в гидротермальной среде. Диффузионный транспорт растворенного вещества к поверхности наносвитка определяет изменение со временем его размеров и формы. Учтена зависимость равновесной концентрации на поверхности от локального значения механического напряжения наносвитка. Показано, что с течением времени радиус наносвитка стремится к равновесному значению, при котором механические напряжения равны нулю.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, слоистые соединения, внутренние напряжения, интеркаляция, скручивание наносвитков, диффузионный рост, кинетическое уравнение.

В работе предложена модель образования и эволюции ансамбля наносвитков, образующихся из частиц соединений со слоистой структурой, и проведено сравнение выводов модели с экспериментальными данными по формированию гидросиликатных наносвитков.

В соответствии с результатами [3, 9] можно считать, что источником образования наносвитков является система, состоящая из кристаллических частиц, имеющих слоистую структуру, обладающих пластинчатой морфологией и распределенных в жидкости. Кристаллы состоят из двойных напряженных слоев [3]. Вследствие интеркаляции жидкости между слоями происходит отслоение наружных слоев. Отслоившийся слой скручивается в наносвиток за промежутки времени, малые по сравнению с временем диффузионного роста [3]. Внутренние упругие напряжения в наносвитке меньше, чем в слое, что и определяет энергетическую выгодность процесса скручивания наносвитка [3].

Будем характеризовать отдельную нанопластину ее характерным диаметром L_p и толщиной H . Распределение нанопластин по диаметрам и толщинам в каждый момент времени t характеризуется плотностью распределения $f_p(L_p, H, t)$.

В свою очередь, отдельный наносвиток будем характеризовать его длиной L_s и площадью поперечного сечения S (без учета площади внутреннего отверстия). Распределение наносвитков по диаметрам и площадям поперечного сечения в каждый момент времени характеризуется плотностью распределения $f_s(L_s, S, t)$. Частицы с пластинчатой морфологией и нанотрубки будем считать равномерно распределенными в объеме жидкости. Диффузионный рост (растворение) пластинчатых частиц и наносвитков определяется транспортом вещества к (от) их поверхностей через жидкую фазу. Плотность растворенных веществ ρ в каждый момент времени может быть определена из закона сохранения массы:

$$\rho(t) + \rho_p(t) + \rho_s(t) = \rho(0) + \rho_p(0), \quad (1)$$

где

$$\rho_p = \rho_m \int f_p(L_p, H, t) L_p^2 H dL_p dH \quad (2)$$

– плотность вещества, сосредоточенного в нанопластинах;

$$\rho_s = \rho_m \int f_s(L_s, S, t) L_s S dL_s dS \quad (3)$$

– плотность вещества, сосредоточенного в наносвитках; ρ_m – плотность вещества нанослоев и наносвитков. Предполагается, что в начальный момент времени в растворе отсутствуют наносвитки $\rho_s(0) = 0$.

В рассматриваемой модели считаем равновесную концентрацию растворенного вещества на поверхности твердой фазы ρ_e функцией плотности поверхностной энергии напряженного слоя [10].

Плотность упругой энергии в пластинах превышает плотность энергии механических напряжений в нанотрубках. Уменьшение механического напряжения и соответственно механической

энергии является движущей силой скручивания наносвитков. Отметим, что в настоящем рассмотрении мы предполагаем, что массообмен между твердой и жидкой фазой происходит в диффузионном режиме, т.е. пренебрегаем кинетическими эффектами растворения и осаждения веществ на поверхность.

Скорость изменения размеров пластин и наносвитков за счет диффузионного массообмена определяется градиентом плотности в окрестности границы, который находится как граничное значение нормальной производной решения соответствующей внешней (для нанотрубки) задачи Дирихле:

$$\Delta \rho = 0, \quad \rho|_{\partial\Omega} = \rho_e, \quad \rho|_{r \rightarrow \infty} = \rho_s. \quad (4)$$

Этот вопрос связан с описанием отображения «Дирихле-в-Нейман» [10]. Краевая задача (4) решалась численно. Рассчитанное граничное значение нормальной производной плотности позволяет определить плотность массового потока на границу j и нормальную скорость движения границы V :

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \sim \rho_e - \rho_s, \quad V = \frac{j}{\rho_m}, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии растворенного вещества; ρ_e – равновесная концентрация растворенного вещества на поверхности твердого тела. Мы предполагаем, что эта равновесная концентрация является плотностью энергии e напряженного слоя [11]:

$$\rho_e = \rho_e^0 (1 + \gamma e^2),$$

где ρ_e^0 – равновесная концентрация на поверхности ненапряженного слоя; γ – константа. Плотность упругой энергии для нанопластинок (e_p) больше, чем соответствующая энергия для наносвитков. Уменьшение механического напряжения и соответственно упругой энергии является движущей силой скручивания плоского слоя и формирования наносвитка. Мы предполагаем, что массообмен между твердой и жидкой фазой происходит в диффузионном режиме (мы не принимаем во внимание кинетические эффекты на поверхности нанопластин и нанотрубок).

Плотность упругой энергии для предварительно напряженного двойного слоя с толщиной δ и радиусом кривизны r может быть записана в виде

$$e = \frac{E\delta^3}{24} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (6)$$

где R_0 – равновесный радиус кривизны слоя; E – модуль Юнга. Плотность энергии нанопластинок получается из (6) при $r \rightarrow \infty$:

$$e_p = \frac{E\delta^3}{24R_0^2}. \quad (7)$$

Плотность энергии на боковой поверхности наносвитка ($r = R$) равна

$$e_R = \frac{E\delta^3}{24} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \approx \frac{E\delta^3 h^2}{24R_0^4}, \quad (8)$$

где h – толщина стенки нанотрубки. В свою очередь, среднее значение плотности упругой энергии на торце нанотрубки может быть рассчитано как

$$\bar{e} = \frac{1}{h} \int_{R-h}^R e(r) dr \approx \frac{E\delta^3 h^2}{192R_0^4}. \quad (9)$$

Сравнивая (7) – (9), видим, что $\bar{e} < e_R \ll e_p$.

Эволюция плотности распределения пластин (наносвитков) по размерам описывается с помощью кинетических уравнений:

$$\frac{\partial f_P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L_P}(V_{L_P} f_P) + \frac{\partial}{\partial H}(V_H f_P) = v[f_P(L_P, H + a, t) - f_P(L_P, H, t)], \quad (10)$$

$$\frac{\partial f_S}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L_S}(V_{L_S} f_S) + \frac{\partial}{\partial S}(V_S f_S) = v\delta(S - aL_S) \int_0^\infty f_P(L_S, H, t) dH, \quad (11)$$

где a – толщина двойного слоя; v – частота отслаивания двойных слоев от пластины; $\delta(x)$ – δ -функция Дирака; V_Z – скорость изменений параметра Z за счет диффузии, связанная с упомянутой выше нормальной производной плотности. Источник в правой части (11) описывает возникновение наносвитков за счет отслаивания двойных слоев от нанопластинок и последующего их скручивания в наносвитки. Задавая начальное распределение пластин по размерам и считая, что в начальный момент наносвитки отсутствуют, получаем временную эволюцию распределения по размерам нанопластин и наносвитков. Расчеты показывают (рис. 1), что наносвитки с течением времени принимают примерно одинаковый радиус R , приближающийся к равновесному радиусу R_0 .

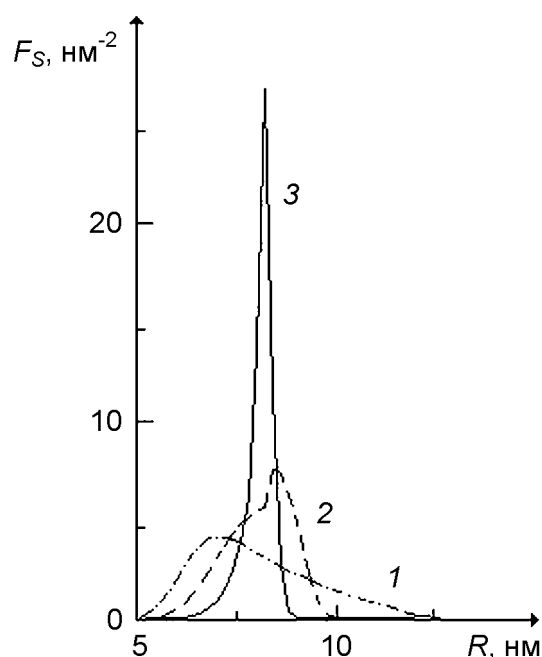


Рис. 1. Эволюция плотности функции распределения нанотрубок по радиусу

$F_S(R, t) = \int_0^\infty f_S(L_S, S(R), t) dL_S$, $S(R) \approx 4\pi R_0(R - R_0)$ для значений безразмерного времени: $vt = 20$ (кр. 1), 200 (кр. 2) и 2000 (кр. 3)

Результаты расчета коррелируют с имеющимися экспериментальными данными по гидротермальному синтезу гидросиликатных нанотрубок. А именно, в экспериментах наблюдается увеличение доли наносвитков, имеющих диаметр, близкий к равновесному, что получается и в нашей модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покропивный А.В., Покропивный В.В. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – Вып. 12. – С. 21–24.
2. Schmidt O.G. and Eberl K. // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 168.
3. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. // ДАН. – 2007. – Т. 412. – № 2. – С. 201–203.
4. Pauling L. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1930. – V. 16. – P. 578–582.
5. Deneke Ch. and Schmidt O.G. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – No. 14. – P. 2914–2916.
6. Braga S.F., Coluci V.R., Legoas S.B., et al. // Nano Lett. – 2004. – V. 4. – No. 5. – P. 881–884.
7. Гуткин М.Ю., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Семенов Б.Н. // Проблемы механики деформируемых твердых тел и горных пород: Сб. статей к 75-летию Е.И. Шемякина / под ред. Д.Д. Ивлева и Н.Ф. Морозова. – М.: Физматлит, 2006. – С. 221–242.
8. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30. – № 1. – С. 72–78.

9. Шариков Ф.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 5. – С. 710–717.
10. Pavlov B.S. // Encyclopedia of Scattering / ed. R. Pike, P. Sabatier. – Academic Press, Harcourt Science and Tech. Company, 2001. – P. 1678–1688.
11. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. – СПб., 2006. – 221 с.

*Санкт-Петербургский государственный университет
информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Россия
**Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sergey.chivilikhin@gmail.com

Поступила в редакцию 16.09.09.

Чивилихин Сергей Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент каф. фотоники и оптоинформатики Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики;
Попов Игорь Юрьевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. высшей математики Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики;
Чивилихин Даниил Сергеевич, студент Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики;
Гусаров Виктор Владимирович, член-корр. РАН, зав. каф. физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института.