

УДК 532.5

ДИНАМИКА СКРУЧИВАНИЯ НАНОТРУБОК В ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

© 2007 г. С. А. Чивилихин, И. Ю. Попов, член-корреспондент РАН В. В. Гусаров

Поступило 18.07.2006 г.

Синтез, изучение строения и свойств нанотрубулярных структур – новое направление в науке о материалах [1]. Развитие этого направления активизируется необычными свойствами нанотрубок и композиционных материалов на их основе [1].

Перспективными исходными веществами для получения нанотрубок являются соединения со слоистой структурой [2], например, некоторые гидросиликаты [3]. Независимо от строения исходных компонентов образование нанотрубок в гидротермальных условиях происходит только после того, как образовались промежуточные соединения со слоистой структурой, из которых и формируются нанотрубки на следующем этапе синтеза [3, 4]. Для понимания механизма образования таких нанотрубок большое значение имеет изучение условий и динамики скручивания слоев соединений со слоистой структурой и их последующей перекристаллизации с формированием нанотрубок определенной морфологии.

На возможность образования нанотрубок путем самопроизвольного скручивания слоев под действием внутренних напряжений указывалось еще в 1930 г. [5]. Механика формирования нанотрубок путем скручивания напряженных нанослоев и влияние размерного фактора на механические свойства веществ рассматривались в ряде работ (см., например, [6–8]). Вместе с тем динамика процесса скручивания нанотрубок при их образовании во флюидных средах не анализировалась. Особенностью образования нанотрубок в гидротермальных или в других флюидных средах является влияние вязкой среды на процесс скручивания. Сворачивание двойного слоя происходит вследствие внутренних напряжений, возникающих из-за неполного структурного соответствия составляющих его слоев. Примером слоистых хими-

ческих соединений с таким строением является, в частности, группа соединений со структурой серпентина [2–5]. Двойной слой толщины δ' в определенных условиях (при увеличении толщины межслоевого пространства δ'' вследствие интеркалирования в него воды или других компонентов окружающей среды) скручивается в круговой цилиндр – нанотрубку с начальным радиусом R_0 (рис. 1) порядка нескольких нанометров. Угловая скорость вращения нанотрубки ω определяется балансом двух моментов – момента внутренних

сил $M_E = \frac{E\delta'^3}{R}$ и момента сил вязкого трения $M_V = 2\pi\alpha R^2\mu\omega$. Число Рейнольдса вязкого течения вокруг скручивающейся нанотрубки может быть оценено как $Re = \frac{\delta'^3 E\rho}{2\pi\alpha R\mu^2}$. Здесь E – модуль Юнга нанотрубки, μ и ρ – динамическая вязкость и плотность жидкости, α – безразмерный параметр.

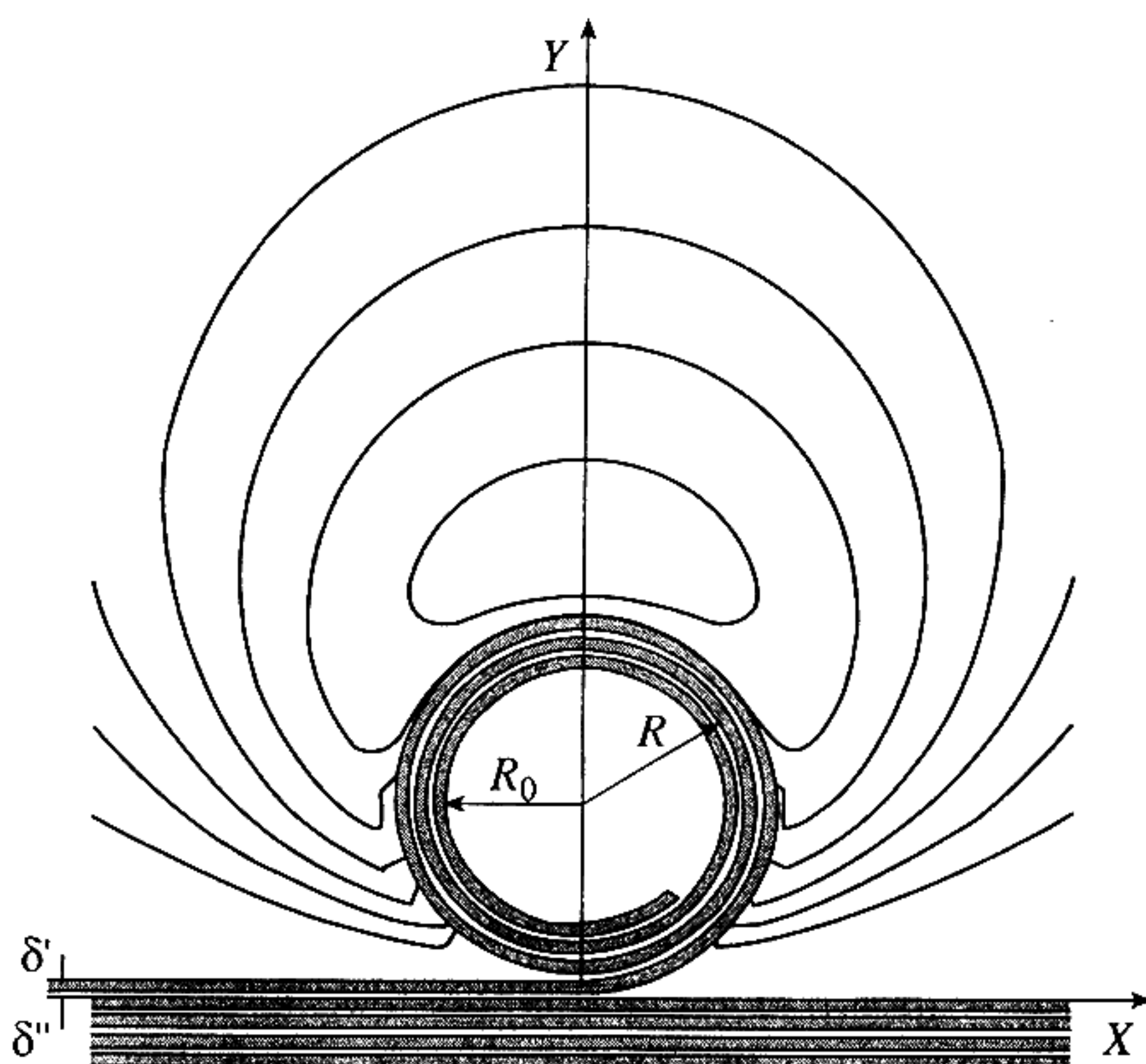


Рис. 1. Линии тока вокруг нанотрубки, скручивающейся из двойного слоя на границе вязкой жидкости.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный
университет информационных технологий,
механики и оптики

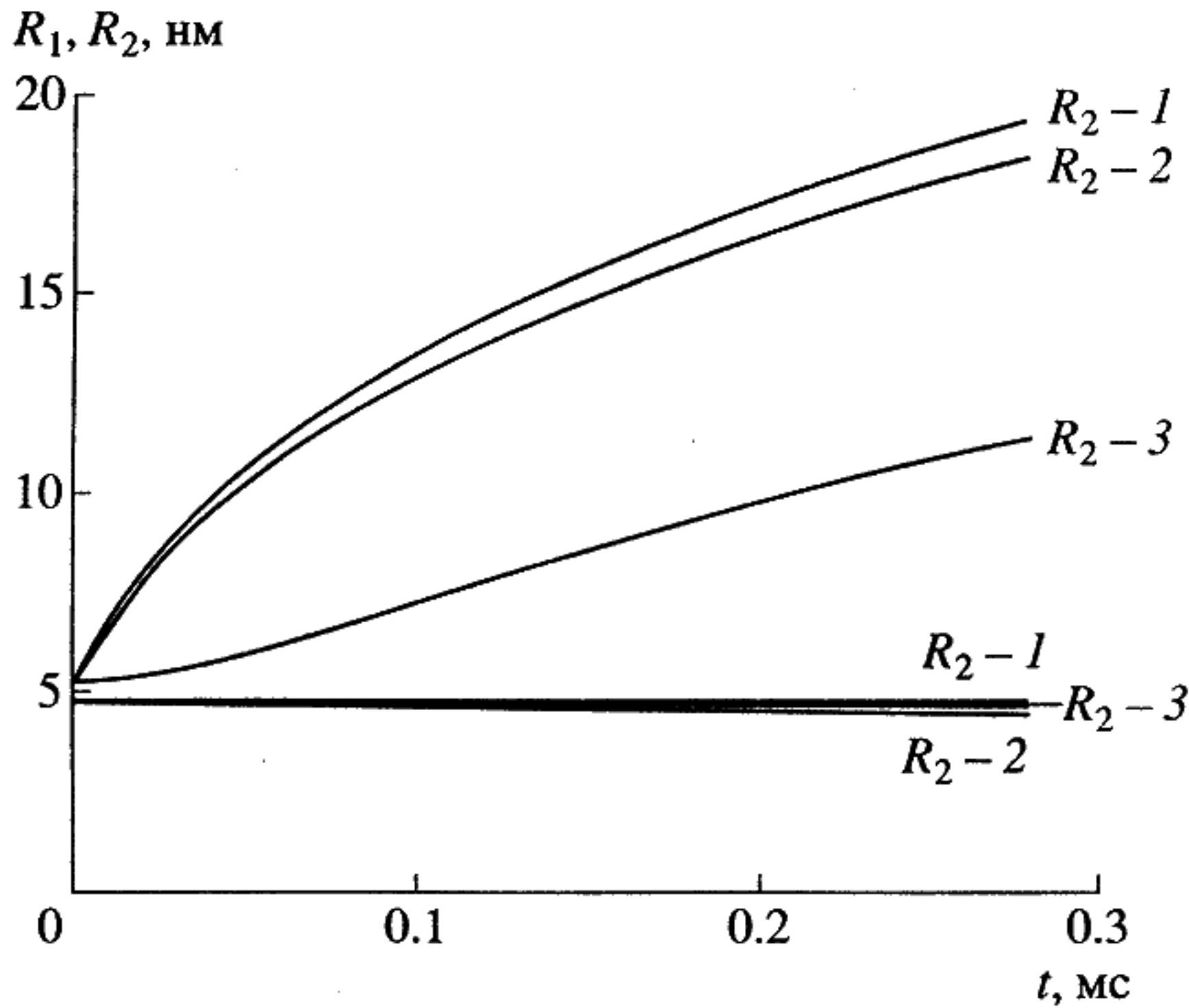


Рис. 2. Зависимость внутреннего (R_1) и внешнего (R_2) радиусов нанотрубки от времени: 1 – без взаимного проскальзывания витков, безразмерный момент сил адгезии $m_A = 0$; 2 – с учетом проскальзывания витков, $m_A = 0$; 3 – с учетом проскальзывания витков, $m_A = 0.5$.

Для оценки положим $\alpha = 1$, $R \sim 5 \cdot 10^{-9}$ м, $\delta' \sim 2 \cdot 10^{-10}$ м, $E \sim 10^{11}$ Па, $\mu \sim 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$, $\rho \sim 300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Указанные значения характерны для формирования нанотрубок из слоистых соединений со структурой серпентина в гидротермальных условиях (вблизи критической точки воды). В этом случае получаем $Re \sim 10^{-4}$. Несмотря на то, что значения механических параметров, плотности, вязкости могут изменяться при переходе к наноразмерным объектам [7, 9], эти изменения не сказываются значительно на числе Рейнольдса, которое оказывается малым, что позволяет использовать для описания течения квазистационарное приближение Стокса [10]. Решение бигармонического уравнения для функции тока Ψ с однородными условиями для Ψ и $\frac{\partial \Psi}{\partial n}$ на плоской границе слоя и условием $\nabla \Psi = -\omega r$ на поверхности трубки имеет вид

$$\Psi = 2R^2\omega \left[\frac{4Ry^3}{(x^2 + y^2)^2} - \frac{3y^2}{x^2 + y^2} \right]. \quad (1)$$

Картина линий тока показана на рис. 1, где виден вихрь, порожденный вращающейся нанотрубкой. Используя (1), получаем $M_V = 2\pi\alpha R^2\mu\omega$, где

$$\alpha \approx \frac{12R_0}{\pi\delta'}.$$

Запишем суммарную потенциальную энергию нанотрубки и еще не скрученной части двойного слоя в виде

$$U = \frac{E\delta'^3 L_0}{24R_0^2} L + \frac{E\delta'^3 L_0}{24} \int_0^{L_0-L} \left(\frac{1}{R(\zeta)} - \frac{1}{R_0} \right)^2 d\zeta, \quad (2)$$

где L , L_0 – длина нескрученной части нанослоя и ее начальное значение, ζ – координата вдоль витков нанотрубки, R_0 – равновесный радиус витка нанотрубки. Выражение (2) позволяет рассчитать момент упругих сил M_E , приложенный к нанотрубке, и нормальное напряжение σ на ее внутренней поверхности. Тогда равенство моментов $M_E = M_V + M_A$, где M_A – момент сил адгезии нанотрубки к нанослою, дает уравнение динамики внешнего радиуса R_2 вида

$$\frac{dr_2}{d\tau} = \frac{1}{r_2} \left[(1 + \lambda r_1^4) \frac{r_2 - 0.5}{r_2^2} - \lambda r_1^2 (r_1 - 0.5) \right] - \frac{m_A}{r_2^2}, \quad (3)$$

$$m_A = \frac{12R_0}{E\delta'^3} M_A,$$

где

$$r_1 = \frac{R_1}{R_0}, \quad r_2 = \frac{R_2}{R_0}, \quad \tau = \frac{E\delta'^3 \delta}{48\pi^2 \mu \alpha R_0^4} t,$$

$$\lambda = \frac{2\pi^2 \alpha R_0^4}{L_0^2 \delta^2}.$$

При скручивании нанотрубки ее внутренний радиус R_1 убывает, что приводит к выдавливанию вязкой жидкости из внутренней полости трубки. Приравняв механическое напряжение на внутренней поверхности нанотрубки и среднее напряжение в вязкой жидкости внутри нанотрубки, получаем уравнение динамики внутреннего радиуса

$$\frac{dr_1}{dt} = -\lambda r_1^3 \left(\frac{r_1 - 0.5}{r_1^2} - \frac{r_2 - 0.5}{r_2^2} \right). \quad (4)$$

На рисунке 2 представлены результаты расчетов динамики внешнего и внутреннего радиусов нанотрубки с начальными условиями $R_1(0) = R_0 - 0.5\delta$, $R_2(0) = R_0 + 0.5\delta$ при различных значениях момента сил адгезии. При этом предполагается, что длина и ширина исходного нанослоя одинаковы и имеют порядок 2 мкм. В качестве предельного, рассмотрен вариант скручивания нанотрубки без взаимного проскальзывания ее витков (в этом случае уравнения (3) и (4) существенно упрощаются). Характерное время скручивания прямо пропорционально вязкости жидкости.

Таким образом, вязкость существенно сказывается на времени скручивания слоя. Характерное время скручивания слоя со структурой сер-

серпентина шириной несколько микрометров в рассматриваемом диапазоне значений вязкости $\mu \sim$

$\sim 10^{-2} - 10^{-1} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$ составляет от десятых долей до

единиц миллисекунд (рис. 2). Момент сил адгезии также может значительно повлиять на скорость скручивания нанотрубки. Сравнение рассчитанных значений времени скручивания с реальной продолжительностью процесса образования нанотрубок из слоистых соединений со структурой серпентина [2–4], а также расчетных и экспериментальных значений длины нанотрубок позволяет заключить, что, по-видимому, наиболее продолжительным этапом формирования нанотрубок, по крайней мере в гидротермальных условиях, является не скручивание слоев, а перекристаллизация вещества путем массопереноса компонентов через гидротермальную среду. Вместе с тем в некоторых случаях, в частности, при формировании нанотрубок из эксфолиированных слоистых соединений в высоковязких средах процесс скручивания может лимитировать скорость образования нанотрубок. Такая ситуация может реализоваться, например, при получении нанокompозитов методом, описанным в работе [11], в случаях, когда образующиеся нанослои являются внутренне напряженными двойными слоями.

Работа поддержана грантами РФФИ 05–03–32576а и Санкт-Петербурга 2006 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский А.Л. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 3. С. 203–224.
2. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. В сб.: Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем. СПб., 2002. С. 54–59.
3. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
4. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 849–855.
5. Pauling L. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1930. V. 16. P. 578.
6. Schmidt O.G., Eberl K. // Nature. 2001. V. 410. P. 168.
7. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. // ДАН. 2002. Т. 385. № 4. С. 494–496.
8. Prinz V.Ya. // Microelectron. Eng. 2003. Т. 69. С. 466–475.
9. Gusarov V.V., Popov I.Yu. // Nuovo cim. 1996. V. 18D. № 7. P. 799–805.
10. Ханпель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
11. Bormashenko E., Sutovsky S., Pogreb R. et al. // Polym. Mater. Sci. Eng. 2003. V. 88. P. 84–85.