

08

## Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла

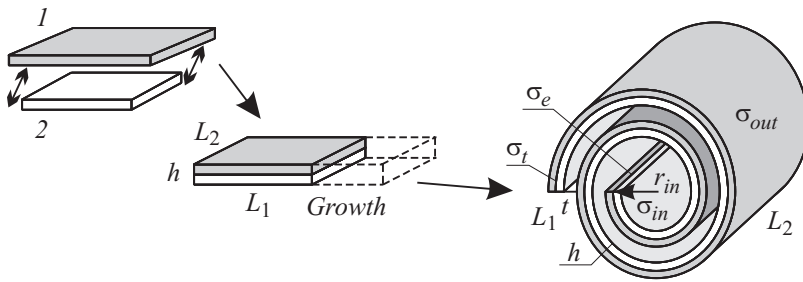
© А.А. Красилин, В.В. Гусаров

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: ikrasilin@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 мая 2015 г.

Построена энергетическая модель формирования многостенных наносвитков. Обнаружено, что при радиальном росте наносвитка может различным образом меняться соотношение между его внешним и внутренним диаметрами. Рассмотрено влияние основных физических параметров модели на это соотношение.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям углеродных нанотрубок, открытых, как принято считать, в 1991 г. [1]. Вместе с тем класс неуглеродных нанотрубок представляет не меньший интерес [2–4]. Впервые возможность изгиба и сворачивания слоев кристаллических неорганических соединений была предсказана Полингом [5] и экспериментально подтверждена на примере соединений со структурой хризотила в 1950 г. [6]. Несмотря на большое число работ по анализу причин и механизмов образования неуглеродных наносвитков [5,7–10], эти вопросы и сейчас остаются актуальными. В связи с этим в данном исследовании делается акцент на изучение общих закономерностей, которым подчиняются процессы формирования различных по природе нанотубуленов. Определение факторов, обуславливающих тубулярную морфологию, обычно проводят с помощью энергетических



**Рис. 1.** Сопряжение двух размерно несогласованных подслоев (1) и (2), образование и радиальный рост свитка.

моделей [8,11] и квантово-химических вычислений [12–14]. В работе [15] построена энергетическая модель формирования нанотрубки с учетом конечного значения радиуса кривизны механически ненапряженного слоя. В данной работе рассматривается случай применения энергетической модели для описания процесса радиального роста нанотубулярных кристаллов конечных размеров.

Пусть прямоугольная пластина, состоящая из двух сопряженных подслоев, с длинами ребер  $L_1$ ,  $L_2$  (м) и толщиной  $h$  (м) сворачивается по направлению  $L_1$  (рис. 1). Представляет интерес, как будут меняться морфологические параметры, реализующие минимум энергии образующегося свитка, — внутренний диаметр  $d$  (м) и внешний диаметр  $D$  (м) — при фиксированной длине свитка  $L_2$  и различной длине сворачивания  $L_1$ . Изменение полной энергии при сворачивании (в J/mol) описывается суммой трех основных компонент

$$\Delta E = \frac{1}{\nu} (\Delta E_d + \Delta E_s - \Delta U_a),$$

здесь  $\nu = L_1 L_2 h \rho / M$  — количество вещества (mol), произведение  $L_1 L_2 h$  — объем плоского слоя ( $\text{m}^3$ ),  $\rho$  — плотность ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $M$  — молярная масса ( $\text{kg}/\text{mol}$ ),  $\Delta E_d$  — изменение упругой энергии при сворачивании слоя (J),  $\Delta E_s$  — изменение энергии за счет изменения поверхности (J),  $\Delta U_a$  — энергия межслоевого взаимодействия, возникающая при сворачивании слоя более чем на один виток (J). Изменение энергии записывается как разность энергий слоя в свернутом и плоском

состоянии. Упругая энергия изогнутого слоя пропорциональна квадрату разности кривизн [15,16] и вычисляется интегрированием по длине спирали Архимеда в полярных координатах. Наличие упругой энергии у слоя в плоском состоянии зависит от размерного несоответствия между составляющими его подслоями (рис. 1), выраженного в виде радиуса кривизны механически ненапряженного слоя  $r_0$  ( $r_0 \rightarrow \infty$  для монослоев, а также слоев, состоящих из подслоев с полным размерным согласованием). Конечное выражение для изменения упругой энергии записывается в виде

$$\Delta E_d = \frac{Yh^3}{24(1-\mu^2)} L_2 \times \left( \int_0^{2\pi n} \left( \frac{1}{r_{in} + f\varphi} - \frac{1}{r_0} \right)^2 \sqrt{f^2 + (r_{in} + f\varphi)^2} d\varphi - \frac{L_1}{r_0^2} \right);$$

здесь  $Y$  — модуль Юнга (GPa),  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $r_{in}$  — внутренний радиус свитка (на половине толщины слоя  $h/2$ ),  $f = (h+t)/2\pi$  — константа спирали Архимеда,  $\varphi$  — угловая координата,  $n$  — число витков.

Поверхностная энергия свитка ( $E_s^@$ ) и плоского слоя ( $E_s^=$ ) определяется как сумма произведений соответствующих площадей поверхностей  $S_i^{@,=}$  ( $m^2$ ) и удельных поверхностных энергий  $\sigma_i^{@,=}$  ( $J/m^2$ ). Изменение поверхностной энергии рассчитывается по уравнению

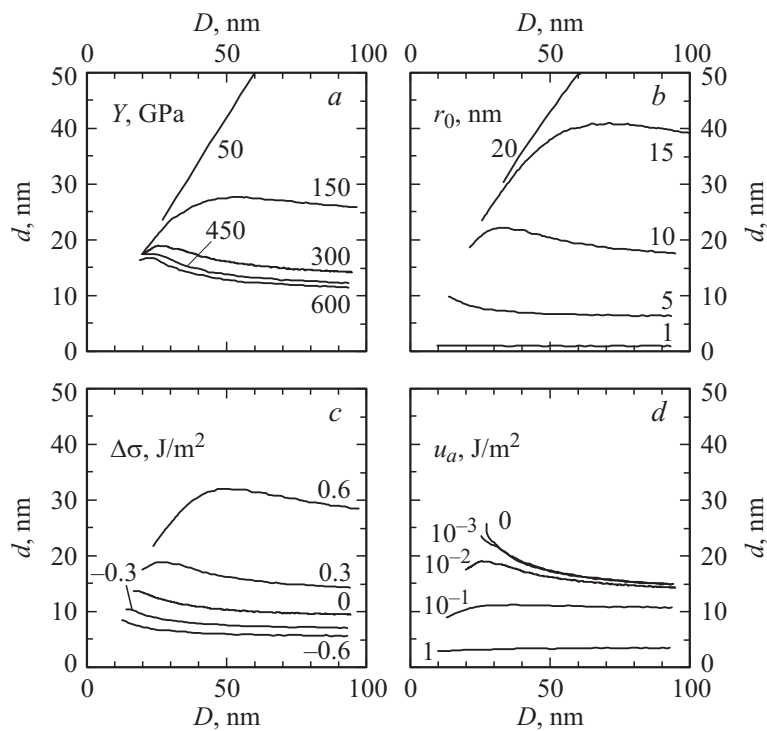
$$\Delta E_s = \sum_i S_i^@ \sigma_i^@ - \sum_i S_i^= \sigma_i^=.$$

Плоский слой и свиток конечных размеров имеют 4 различных типа поверхности (рис. 1): внешнюю ( $\sigma_{out}$ ), внутреннюю ( $\sigma_{in}$ ), торцевую ( $\sigma_t$ ) и краевую ( $\sigma_e$ ). Площади поверхностей для плоского случая вычисляются в приближении прямоугольников. При сворачивании длина  $L_1$  вычисляется по известному уравнению длины спирали Архимеда с поправкой  $r_{in}$  на  $\pm h/2$  для внешней и внутренней поверхностей соответственно. Энергия адгезии при  $n > 1$  определяется на половине межслоевого расстояния по аналогичному принципу как произведение площади поверхности контакта на удельную энергию адгезии  $u_a$ , при  $n < 1$  и для плоского слоя  $u_a$  принимается равной нулю.

Для примера определен минимум полной энергии для случая наносвитка хризотила численными методами с использованием следующего набора параметров. Молярная масса  $M$  хризотила согласно формуле  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  277.4 g/mol. Толщина слоя  $h = 0.4$  nm, по данным ПЭМ [17], межслоевого расстояния  $t = 0.3$  nm. Средняя плотность хризотила  $\rho = 2500$  kg/m<sup>3</sup>. Модуль Юнга  $Y$  хризотила 300 GPa [13,18,19]. Коэффициент Пуассона  $\mu$  принят равным 0.2 (значение, характерное для многих неорганических кристаллов). Радиус механически ненапряженного слоя хризотила  $r_0 = 8.8$  nm [20]. Удельные поверхностные энергии задавались в виде разности значений для внешней и внутренней поверхностей  $\Delta\sigma = 0.3$  J/m<sup>2</sup>. Удельная энергия адгезии  $u_a = 0.01$  J/m<sup>2</sup> выбиралась на основании данных [11]. Свиток наращивался по длине  $L_1$  от 100 nm до 10  $\mu\text{m}$  с шагом 100 nm при постоянной длине  $L_2 = 1$   $\mu\text{m}$ .

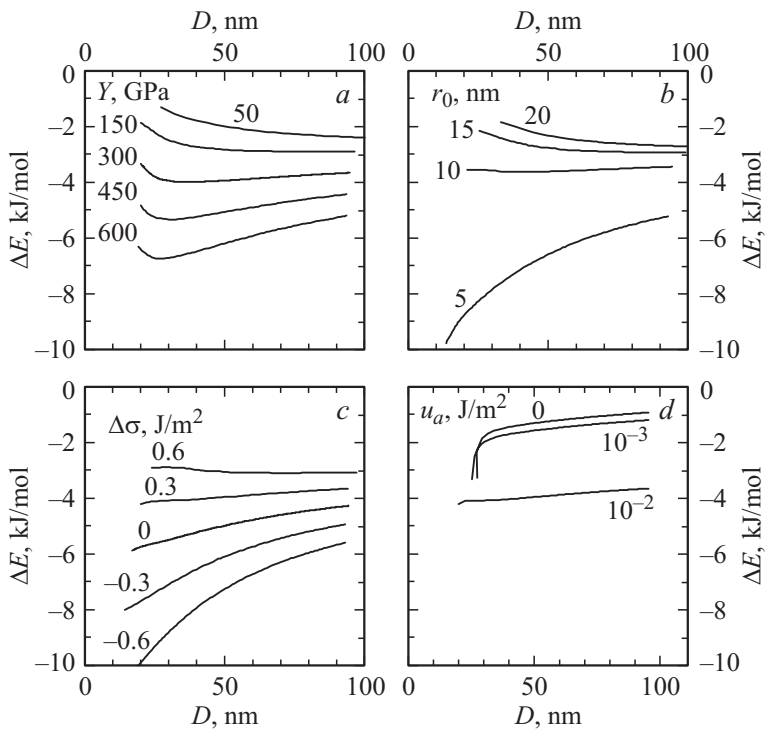
Результаты модельных расчетов приведены на рис. 2 и 3. Каждая точка соответствует оптимальной геометрии сечения наносвитка на данном шаге увеличения длины спирали  $L_1$ . С целью определения влияния структурных и энергетических параметров на морфологические характеристики наносвитков варьировались значения  $Y$ ,  $r_0$ ,  $\Delta\sigma$ ,  $u_a$ . Вариации указанных параметров обусловлены следующими физическими причинами. В ряде работ отмечалось, что модуль Юнга нанотрубок зависит от величины внешнего диаметра [21,22]. Разность  $\Delta\sigma$ , а также  $u_a$  могут изменяться при изменении химического состава окружающей среды, влияющей на состав и состояние поверхности наносвитков (сорбция/десорбция, депротонирование, дефектообразование). Параметр  $r_0$  зависит от кристаллической структуры сопряженных подслоев, а также может изменяться при изменении химического состава слоя.

На зависимостях  $d(D)$  (рис. 2) можно выделить несколько режимов радиального роста: 1) рост с асимптотическим уменьшением внутреннего диаметра; 2) рост с близкой к линейной зависимостью  $d(D)$ ; 3) промежуточные виды зависимости  $d(D)$ . Начальная часть зависимости  $d(D)$  определяется отношением между упругой  $\Delta E_d$  и поверхностной  $\Delta E_s$  энергиями. В случае  $\Delta\sigma > 0$  поверхностная энергия конкурирует с упругой энергией за направление изгиба слоя, и кривая  $d(D)$  сначала идет вверх. Однако с увеличением  $L_1$  значения  $\Delta E_d$  и  $\Delta E_s$  растут с разной скоростью, и в конечном итоге упругая энергия приобретает доминирующее влияние на характер зависимости  $d(D)$ . При этом на зависимости  $d(D)$  появляется экстремум. В случае  $\Delta\sigma < 0$  все вклады в общую энергию действуют в одном направлении, что



**Рис. 2.** Влияние модуля Юнга (*a*), радиуса  $r_0$  (*b*), разности удельных поверхностных энергий (*c*), удельной энергии адгезии (*d*) на связь между оптимальными внешним и внутренним диаметрами при радиальном росте.

сразу приводит к асимптотическому уменьшению внутреннего диаметра с увеличением внешнего диаметра. Соответственно ведут себя зависимости  $\Delta E(D)$  (рис. 3): с ростом  $Y$  положение минимума энергии углубляется и стабилизируется, с ростом  $\Delta\sigma$  положение минимума смещается в большие по величине  $D$  области. Высокая удельная энергия адгезии  $u_a$  способствует интенсивному сворачиванию свитка и значительному увеличению энергетического выигрыша при радиальном росте. Увеличение значений  $r_0$  смещает экстремум  $d(D)$  и  $\Delta E(D)$  кривых в область больших значений  $D$ .



**Рис. 3.** Энергетический эффект радиального роста при различных модуле Юнга (a), радиусе  $r_0$  (b), разности удельных поверхностных энергий (c), удельной энергии адгезии (d).

Следует отметить, что при увеличении  $L_1$  зависимость  $\Delta E(D)$  проходит через минимум. Наноситки, которые имеют большие значения  $L_1$ , а следовательно и  $D$ , чем отвечающие минимуму  $\Delta E(D)$ , будут стремиться прийти к минимуму энергии путем уменьшения  $L_1$  с одновременным увеличением  $L_2$  (аксиальный рост) вследствие массопереноса по наноситке с сохранением его общей массы или за счет массопереноса на другие частицы, имеющие меньшие значения  $L_1$ .

Представленная модель демонстрирует, что характер изменения морфологии сечения нанотубулена при радиальном росте зависит от

структурных, механических и энергетических параметров наносвитков. Это подтверждается также сравнением с экспериментальными данными для различных нанотубулярных гидросиликатов [22,23].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГЗ № 876).

## Список литературы

- [1] *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. N 6348. P. 56–58.
- [2] *Ивановский А.Л.* // Усп. хим. 2002. Т. 71. В. 3. С. 203–224.
- [3] *Tenne R.* // Nat. Nanotechnol. 2006. V. 1. N 2. P. 103–111.
- [4] *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н.* // Физ. хим. стекла. 2010. Т. 36. В. 1. С. 69–78.
- [5] *Pauling L.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1930. V. 16. N 9. P. 578–582.
- [6] *Bates T.F., Sand L.B., Mink J.F.* // Science. 1950. V. 111. N 2889. P. 512–513.
- [7] *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* // Физ. хим. стекла. 2004. Т. 30. В. 1. С. 72–78.
- [8] *Singh B.* // Clays Clay Miner. 1996. V. 44. N 2. P. 191–196.
- [9] *Konduri S., Mukherjee S., Nair S.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N 3. P. 033 401.
- [10] *Lee S.U., Choi Y.C., Youm S.G., Sohn D.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. N 13. P. 5226–5231.
- [11] *Thill A., Guiose B., Bacia-Verloop M., Geertsen V., Belloni L.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. N 51. P. 26 841–26 849.
- [12] *Seifert G., Terrones H., Terrones M., Jungnickel G., Frauenheim T.* // Solid State Commun. 2000. V. 114. N 5. P. 245–248.
- [13] *Lourenço M.P., de Oliveira C., Oliveira A.F., Guimarães L., Duarte H.A.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. N 17. P. 9405–9411.
- [14] *González R.I., Ramírez R., Rogan J., Valdivia J.A., Munoz F., Valencia F., Ramirez M., Kiwi M.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. N 48. P. 28 227–28 233.
- [15] *Красилин А.А., Гусаров В.В.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. В. 12. С. 1937–1941.
- [16] *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В.* // ДАН. 2007. Т. 412. В. 2. С. 201–203.
- [17] *Roveri N., Falini G., Foresti E., Fracasso G., Lesci I.G., Sabatino P.* // J. Mater. Res. 2006. V. 21. N 11. P. 2711–2725.
- [18] *Няшпаев И.А., Щербин Б.О., Анкудинов А.В., Кумзеров Ю.А., Неведомский В.Н., Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. В. 2. С. 48–57.

- [19] *Piperno S., Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Popovitz-Biro R., Wagner H.D., Tenne R., Foresti E., Lesci I.G., Roveri N.* // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. N 16. P. 3332–3338.
- [20] *Cressey B.A., Whittaker E.J.W.* // *Mineral. Mag.* 1993. V. 57. N 389. P. 729–732.
- [21] *Cuenot S., Demoustier-Champagne S., Nysten B.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. N 8. P. 1690–1693.
- [22] *Lecouvet B., Horion J., D'Haese C., Bailly C., Nysten B.* // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. N 10. P. 105704.
- [23] *Krasilin A.A.* // IX International conference of young scientists on Chemistry „Mendeleev-2015“. St.-Petersburg, 2015. P. 68.