

УДК 517.938

МАЛЫЕ КОЛЕБАНИЯ НАНОСЛОЯ НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ СКРУЧИВАНИЯ НАНОСВИТКА

И. Ф. Мелихов, С. А. Чивилихин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

ivan.melikhov@gmail.com, sergey.chivilikhin@gmail.com

В статье рассматривается одномерная модель поведения бесконечной пластики в вязкой жидкости под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения к подложке, сил, связанных с внутренними напряжениями в пластинке, вязких сил со стороны жидкости и с учетом ударов молекул жидкости о пластинку. Были изучены колебания пластинки под действием ударов молекул и найдено аналитическое выражение для деформации пластинки в произвольный момент времени. Также было проведено численное моделирование поведения пластинки и дана грубая оценка времени отрыва нанослоя от подложки.

Ключевые слова: нанотрубки, течение Стокса.

1. Введение

В последнее время большое внимание исследователей привлекает изучение структуры и свойств нанотрубок различного состава и морфологии. Как выяснилось, достаточно перспективными исходными материалами для синтеза нанотрубок являются соединения со слоистой структурой, например, некоторые гидросиликаты. Данная статья посвящена изучению начального этапа процесса скручивания неуглеродных нанотрубок.

Процесс формирования нанотрубок состоит из нескольких основных этапов:

- Образование соединения со слоистой структурой
- Скручивание слоев с формированием наносвитков
- Перекристаллизация и изменение структуры наносвитка

Механика образования наносвитков путем скручивания нанослоев рассматривалась в ряде работ ([1], [2]).

Цель данной работы — изучение поведения нанослоя в начальный период скручивания. Исследуются малые колебания верхнего слоя с учетом наличия вязкой среды.

В работе рассматривается одномерная модель поведения бесконечной пластики в вязкой жидкости под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения к подложке, сил, связанных с внутренними напряжениями в пластинке, вязких сил со стороны жидкости и с учетом ударов молекул жидкости о пластинку. Для описания динамики жидкости используется приближение Стокса, удары молекул моделируются δ -функциями. Силы сопротивления со стороны жидкости будут способствовать более быстрому затуханию колебаний пластинки, а удары молекул, напротив, будут возбуждать малые локальные возмущения, пропорциональные импульсу одной молекулы. Средний импульс молекулы может быть связан с термодинамическими характеристиками жидкости. Изучение зависимости поведения пластинки от температуры и других свойств жидкости представляет отдельный интерес.

В работе получено и решено уравнение движения пластинки. Найденное решение использовано для компьютерного моделирования колебаний пластинки и оценки критерия отрыва нанослоя от подложки.

2. Решение уравнения на колебания пластинки

2.1. Постановка задачи

Задача о начальной стадии скручивания нанотрубки при различных упрощениях уже решалась. В работе [3] была рассмотрена одномерная модель скручивания конечной пластины под действием сил внутреннего напряжения и противодействующих им сил Ван-дер-Ваальса. Для описания взаимодействия двух частиц рассматривался потенциал Леннарда–Джонса:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right].$$

Здесь ε — энергия связи частиц, a — расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии взаимодействия ($U'_r|_{r=a} = 0$).

Если принять равновесную кривизну пластинки за κ_0 , то потенциальная энергия упругости согласно [1] будет равна:

$$U_E = \frac{E\delta^3}{24} \int (\kappa - \kappa_0)^2 dS,$$

где E — модуль Юнга пластинки, δ — толщина пластинки, κ — кривизна поверхности пластинки в точке ($\kappa = -\nabla \vec{n}$, где \vec{n} — нормаль к поверхности пластинки).

Уравнение Лагранжа для малых колебаний такой пластинки имело вид:

$$\rho \partial_t^2 h + \alpha \partial_x^4 h + \beta h = 0, \quad (1)$$

$$\rho = \frac{\rho'}{w} \quad \alpha = \frac{E\delta^3}{12} \quad \beta = 48\pi n^2 \varepsilon.$$

Здесь ρ' — плотность пластинки, w — ширина пластинки, ε — энергия связи частиц, a — расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии взаимодействия ($U'_r|_{r=a} = 0$).

В данной работе будем рассматривать модель бесконечной пластинки, совершающей малые колебания относительно положения равновесия в вязкой среде. Воспользуемся уравнением Лагранжа (1) и модифицируем его с учетом силы со стороны жидкости и ударов молекул жидкости.

Согласно работе [4] при стоксовском течении Фурье-образ скорости бесконечной одномерной пластинки, помещенной в вязкую жидкость, связан с Фурье-образом силы, действующей на пластинку в перпендикулярном направлении со стороны жидкости, следующим образом:

$$f_{\perp k} = -2\mu|k|\partial_t h_k, \quad (2)$$

где μ — динамическая вязкость жидкости, k — волновое число, h_k — Фурье-образ смещения пластинки от положения равновесия, $f_{\perp k}$ — Фурье-образ компоненты тензора напряжений, отвечающей перпендикулярной составляющей силы.

Удары будем моделировать δ -функциями.

Уравнение для малых колебаний данной пластины будет иметь вид:

$$\rho \partial_t^2 h + \alpha \partial_x^4 h + \beta h = f_{\perp} + \sum_n p_n \delta(x - x_n) \delta(t - t_n), \quad (3)$$

где f_{\perp} — сила сопротивления со стороны жидкости, перпендикулярная пластинке, отнесенная к площади пластинки, p_n — импульс молекулы, отнесенный к ширине пластинки, суммирование происходит по всем ударам молекул.

Уравнение (3) является аналогом второго закона Ньютона для рассматриваемой нанопластинки. В нём слагаемое $\rho \partial_t^2 h$ играет роль массы, умноженной на ускорение, $\alpha \partial_x^4 h$

отвечает за потенциальную энергию деформации за счет внутреннего напряжения в пластинке, а βh связано с взаимодействием пластинки с подложкой.

2.2. Решение уравнения на колебания пластинки

После преобразования Фурье по x

$$f_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} f(x) dx$$

с учетом (2) уравнение (3) переходит в

$$\rho \partial_t^2 h_k + \alpha k^4 h_k + \beta h_k = -2\mu |k| \partial_t h_k + \sum_n p_n \delta(t - t_n) e^{-ix_n k}. \quad (4)$$

Сначала решим однородное уравнение

$$\rho \partial_t^2 h_k + \alpha k^4 h_k + \beta h_k = -2\mu |k| \partial_t h_k, \quad (5)$$

h_k будем искать в виде $h_k = e^{i\omega t} W_k$:

$$-\rho \omega^2 W_k + \alpha k^4 W_k + \beta W_k = -2\mu |k| i\omega W_k$$

или

$$W_k (-\rho \omega^2 + 2\mu |k| i\omega + \alpha k^4 + \beta) = 0.$$

Решив уравнение $-\rho \omega^2 + 2\mu |k| i\omega + \alpha k^4 + \beta = 0$ относительно ω , получим два корня:

$$\omega_{1,2} = \frac{\mu i |k| \pm \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}}{\rho}, \quad \text{Im } \omega_{1,2} > 0. \quad (6)$$

Тогда

$$h_k = e^{i\omega t} W_k = W_{k_1} e^{i\omega_1 t} + W_{k_2} e^{i\omega_2 t} \quad (7)$$

W_{k_1}, W_{k_2} не зависят от времени и их можно найти из начальной конфигурации пластинки, решив систему:

$$\begin{cases} h_k^0 = W_{k_1} + W_{k_2} \\ \dot{h}_k^0 = i\omega_1 W_{k_1} + i\omega_2 W_{k_2} \end{cases}$$

где h_k^0, \dot{h}_k^0 — соответственно Фурье-образ начального отклонения h^0 и его производной в начальный момент времени \dot{h}^0 . Получаем

$$W_{k_1} = -\frac{\omega_2 h_k^0 + i\dot{h}_k^0}{\omega_1 - \omega_2} \quad W_{k_2} = \frac{\omega_1 h_k^0 + i\dot{h}_k^0}{\omega_1 - \omega_2}. \quad (8)$$

Как можно видеть из (6) и (7), решение затухает со временем, что при отсутствии возбуждающих сил вполне ожидаемо.

Теперь будем искать решение неоднородного уравнения (4). Применяя преобразование Фурье по времени

$$W_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} h_k(x) dx,$$

получаем:

$$-\rho \omega^2 W_k + \alpha k^4 W_k + \beta W_k = -2\mu |k| i\omega W_k + \sum_n p_n e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}$$

или

$$W_k = -\frac{\sum_n p_n e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}}{\rho(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)}. \quad (9)$$

Рассмотрим слагаемое, отвечающее n -ому удару:

$$W_{kn} = -p_n \frac{e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}}{\rho(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)}.$$

Обратное преобразование Фурье по времени от этого слагаемого будет выражаться интегралом

$$h_{kn} = -\frac{p_n}{2\pi\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega t_n} e^{-ikx_n}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} e^{i\omega t} d\omega, \quad (10)$$

который удобно брать, используя вычеты. Так как $\text{Im } \omega_{1,2} > 0$, то подынтегральное выражение не имеет полюсов в нижней полуплоскости и при $t \leq t_n$ интеграл обратиться в ноль, а при $t > t_n$ он будет равен сумме вычетов в верхней полуплоскости:

$$\begin{aligned} h_{kn}|_{t>t_n} &= -p_n \frac{2\pi i}{2\pi\rho} e^{-ikx_n} \left(\text{res}_{\omega_1} \frac{e^{-i\omega t_n}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} + \text{res}_{\omega_2} \frac{e^{-i\omega t_n}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} \right) = \\ &= -p_n \frac{i}{\rho} e^{-ikx_n} \left(\frac{e^{-i\omega_1 t_n}}{\omega_1 - \omega_2} + \frac{e^{-i\omega_2 t_n}}{\omega_2 - \omega_1} \right) = \\ &= -p_n \frac{ie^{-ikx_n}}{\rho(\omega_1 - \omega_2)} (e^{-i\omega_1 t_n} - e^{-i\omega_2 t_n}). \end{aligned} \quad (11)$$

Следует отметить, что при некоторых k корни ω_1 и ω_2 совпадают, и значение интеграла (10) отличается от (11). Но это может произойти не более чем в четырех точках k^* , причем значение интеграла в этих точках останется конечным, что несущественно для последующего обратного преобразования Фурье по координате вследствие свойств интеграла Римана (более того, можно показать, что в пределе при $k \rightarrow k^*$ значение интеграла (11) стремится к значению (10) при $\omega_1 = \omega_2$, то есть эта особенность является устранимой).

В итоге мы можем получить слагаемое, отвечающее n -ому удару:

$$h_{kn} = -p_n \frac{i}{\rho(\omega_1 - \omega_2)} (e^{i\omega_1(t-t_n)} - e^{i\omega_2(t-t_n)}) e^{-ix_n k} \theta(t - t_n).$$

Применим обратное преобразование Фурье по координате к h_{kn} :

$$h_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} -p_n \frac{i}{\rho(\omega_1 - \omega_2)} (e^{i\omega_1(t-t_n)} - e^{i\omega_2(t-t_n)}) \theta(t - t_n) e^{-ix_n k} e^{ikx} dk. \quad (12)$$

Введем обозначение

$$A = \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}.$$

Разбивая интеграл (12) на два по промежуткам $(-\infty, 0)$ и $(0, +\infty)$ соответственно, раскрывая модуль, стоящий в ω_1, ω_2 , заменяя переменную интегрирования k в первом

интеграле на $-k$ и меняя пределы интегрирования, получаем следующее выражение для h_n :

$$h_n = \frac{p_n}{\pi} \theta(t - t_n) \int_0^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{A(t-t_n)}{\rho}\right)}{A} e^{-\frac{\mu k(t-t_n)}{\rho}} \cos(k(x - x_n)) dk, \quad (13)$$

$$A = \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}.$$

Интеграл (13) сходится. Действительно, при k таких, что $A \rightarrow 0$

$$\frac{\sin\left(\frac{A(t-t_n)}{\rho}\right)}{A} \xrightarrow{A \rightarrow 0} \frac{t - t_n}{\rho},$$

поэтому в точках, где $A = 0$, функцию можно доопределить значением $\frac{t-t_n}{\rho}$. Сходимость на бесконечности обеспечивается затухающей экспонентой $e^{-\frac{\mu k(t-t_n)}{\rho}}$.

Положим, что начальная конфигурация пластины тривиальна, т.е. она находится в положении равновесия. Тогда решение однородного уравнения (5) будет равно нулю. Решение неоднородного уравнения (3) будет складываться из слагаемых вида (13):

$$h(x, t) = \frac{1}{\pi} \sum_n p_n \theta(t - t_n) \int_0^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{A(t-t_n)}{\rho}\right)}{A} e^{-\frac{\mu k(t-t_n)}{\rho}} \cos(k(x - x_n)) dk, \quad (14)$$

где $A = \sqrt{-\mu^2 k^2 + \rho(\alpha k^4 + \beta)}$.

3. Компьютерное моделирование поведения пластинки

Полученное выражение (14) можно использовать для компьютерного моделирования поведения пластинки.

Прежде всего был детально изучен отклик на удар одной молекулы. Из (14) видно, что максимальная амплитуда колебаний наблюдается в точке удара ($x = x_n$). Положив $x_n = 0$, $t_n = 0$, можно получить график зависимости амплитуды $h_n(0, t)$ в точке удара от времени (рис. 1).

По графику можно оценить период колебаний пластинки, возбужденных ударом одной молекулы, он составляет приблизительно $3 \cdot 10^{-14}$ с.

Исходя из этих данных была построена временная сетка от 0 с до 10^{-12} с с шагом $3 \cdot 10^{-15}$ с, т.е. примерно 1/10 периода колебаний пластинки вследствие одного удара молекулы. Пространственная сетка была выбрана от $-1 \cdot 10^{-9}$ м до $1 \cdot 10^{-9}$ м относительно координаты удара с шагом $1 \cdot 10^{-11}$ м. На узлах этих сеток было посчитано смещение пластинки вследствие одного удара (14).

Так как задача линейна, то решение складывается из откликов на удары отдельных молекул, поэтому поведение пластинки можно моделировать как сумму разнесенных по координате и по времени откликов на удар одной молекулы.

Было проведено моделирование 1200 ударов в случайное время в случайном месте на конечном отрезке. Нормальная компонента скорости каждой отдельной молекулы имела максвелловское распределение. На основании этого моделирования можно судить о поведении пластинки (рис. 2).

Исследуем полную энергию пластинки

$$E = w \int \left(\frac{\rho'}{2} (\partial_t h)^2 + \frac{E\delta^3}{24} (\partial_{xx}^2 h - k_0)^2 + \pi n^2 a^2 \varepsilon \left[\frac{1}{5} \left(\frac{H+h}{a} \right)^{-10} - \left(\frac{H+h}{a} \right)^{-4} \right] \right) dx.$$

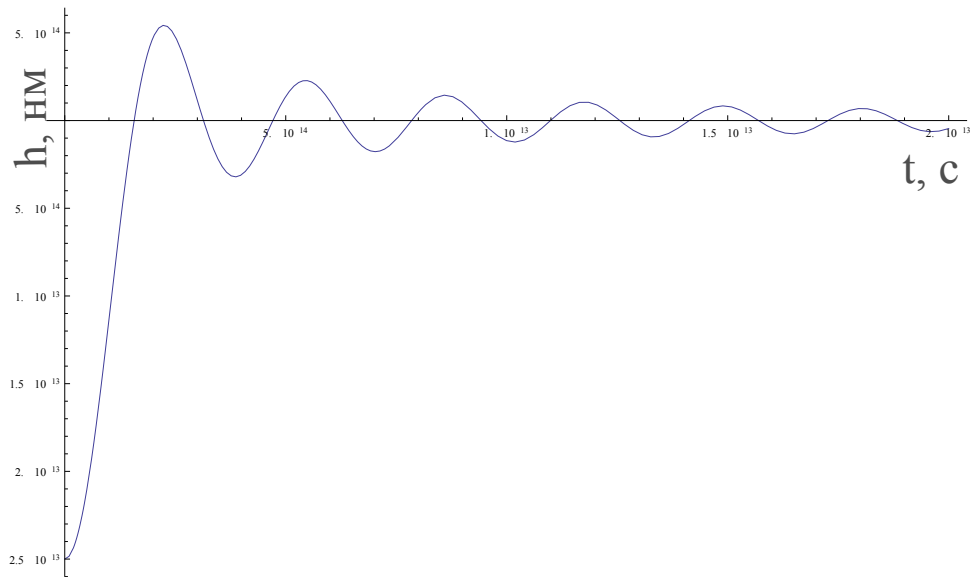


Рис. 1. Зависимость максимальной амплитуды пластинки от времени вследствие одного удара

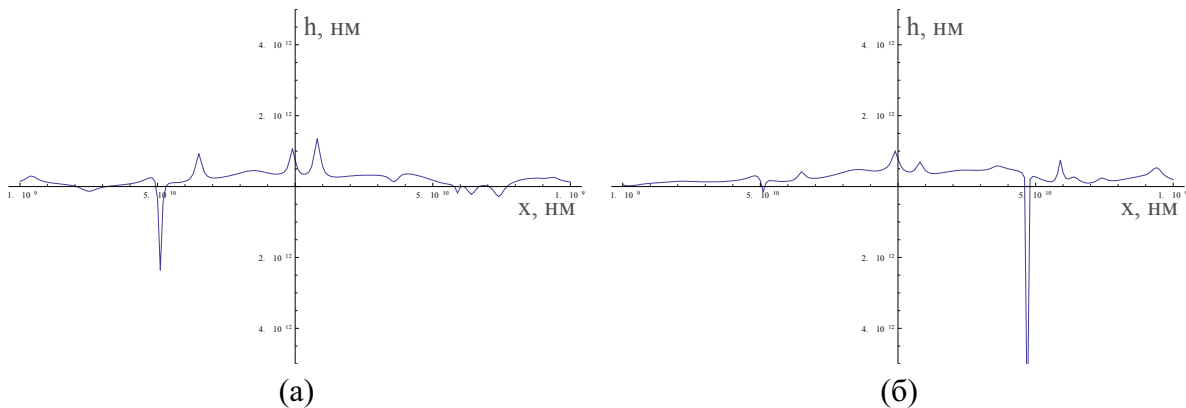


Рис. 2. (а) Конфигурация пластинки $t = 3 \cdot 10^{-12} \text{ c}$. (б) Конфигурация пластинки $t = 3.003 \cdot 10^{-12} \text{ c}$

Было проведено 500 опытов по моделированию поведения пластинки. На основании этих данных можно построить функцию E_m , равную максимальному значению энергии, которое достигалось за определенный отрезок времени:

$$E_m(t) = \max_{t' \leq t} E(t').$$

Теперь осредним функцию $E_m(t)$ по всем опытам. Переведя время в логарифмическую шкалу ($t_{\log} = \ln t$), можно обнаружить, что зависимость времени от максимальной энергии, накопленной за это время, имеет экспоненциальный вид. Сама зависимость и аппроксимирующая ее прямая представлены на рис. 3.

Полученный результат согласуется с кинетической теорией прочности, из которой известно (см. [5]), что среднее время τ_f между двумя последовательными тепловыми флуктуациями, придающими конкретному атому твердого тела энергию E_f , равно

$$\tau_f \approx \tau_0 \exp(E_f/kT),$$

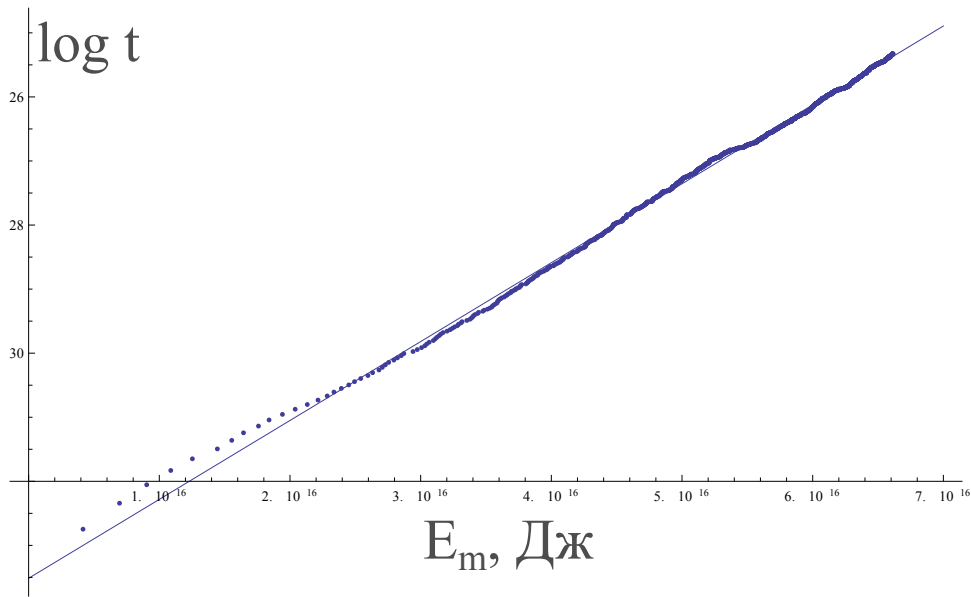


Рис. 3. График логарифма времени в зависимости от E_m

где τ_0 — средний период тепловых колебаний атомов. Исходя из этого, можно предположить, что отрыв нанослойа от подложки происходит именно за счет тепловых флуктуаций атомов, составляющих нанослойа.

Используя аппроксимирующую прямую на рис. 3, можно экстраполировать значения энергии в зависимости от времени и оценить время отрыва пластинки. Сделаем достаточно грубую оценку энергии, необходимой для отрыва части пластинки:

$$E^* = \varepsilon n S,$$

где ε — энергия связи частиц, n — поверхностная концентрация молекул пластинки, S — площадь оторвавшегося участка.

Тогда время отрыва пластинки можно будет найти по формуле:

$$t = e^{aE^*+b}, \quad (15)$$

где a , b — коэффициенты аппроксимирующей прямой.

Согласно численному эксперименту, время отрыва пластинки составляет величину порядка 1 часа, что близко к значению, наблюдаемому на практике.

Стоит отметить, что при большой длине оторвавшегося участка линейное приближение уже не обеспечивает достаточной точности.

Заключение

Данная работа посвящена исследованию начальной стадии скручивания наносвитка. В работе была получена модель поведения нанослойа в вязкой жидкости, изучены колебания пластинки под действием ударов молекул. В результате исследований было получено аналитическое выражение для деформации пластинки в произвольный момент времени.

Благодаря моделированию множества случайных ударов молекул, была получена качественная картина поведения нанопластинки в вязкой жидкости и зависимость энергии пластинки от времени. На основании методов кинетической теории прочности была найдена грубая оценка времени отрыва нанослойа от пластинки.

Данную работу можно развивать в нескольких направлениях. Во-первых, можно рассматривать линейное приближение двумерной модели пластинки. Возможно, в ходе такого исследования удастся объяснить образование наноконусов. Во-вторых, в рамках одномерной модели, можно рассмотреть квадратичное приближение колебаний пластинки, которое даст более точное описание конфигурации пластинки и позволит сделать более точную оценку времени отрыва нанослоя от подложки.

Работа поддержана в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракты Р689 НК-526Р, 14.740.11.0879 и 16.740.11.0030, грант 2012-1.2.2-12-000-1001-047), грантом РФФИ 11-08-00267 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научного и технологического комплекса России 2007-2013» (контракт 07.514.11.4146).

Литература

- [1] Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Гусаров В. В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // Доклады Академии наук. — 2007. — №2. — С.201–203.
- [2] Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Блинова И. В., Кириллова С. А., Коновалов А. С., Облогин С. И., Тишкин В. О., Чернов И. А., Гусаров В. В. Моделирование процессов формирования наноразмерных свитков // Физика и химия стекла. — 2007. — Т.33, №4. — С.442–448.
- [3] Дьячкова А. В., Альфимов А. В., Арысланова Е. М., Чивилихин С. А. Теоретическое исследование отрыва двойного напряженного нанослоя от подложки // 14-я научная молодежная школа «Физика и технология микро- и наносистем» 24-25 ноября 2011 г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. — С.58.
- [4] Чивилихин С. А. Релаксация малых возмущений плоской поверхности высоковязкой жидкости // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2012. — Т.3, №4. — С. 54–65.
- [5] Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. К. Кинетическая природа прочности твердых тел // Успехи физических наук. — 1971. — Т.106, №2 — С.193–228.
- [6] Принц В. Я. Трехмерные самоформирующиеся наноструктуры на основе свободных напряженных гетеропленок // Известия вузов. Физика. — 2003. — Т.46, №6. — С.35–43.