

Титов Павел Леонидович

канд. физ.-мат. наук, доцент

Щеголева Светлана Анатольевна

канд. физ.-мат. наук, доцент

Хорин Михаил Александрович

магистрант

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»

г. Владивосток, Приморский край

ЭНТРОПИЙНАЯ ОЦЕНКА УПОРЯДОЧЕНИЯ МАССИВОВ НАНОТРУБОК TiO₂

Аннотация: в данной статье авторами приводятся результаты количественной оценки упорядочения массивов нанотрубок оксида титана, полученных в различных условиях, с привлечением конфигурационной геометрической энтропии.

Ключевые слова: нанотрубки, СЭМ-изображение, кластер, энтропия.

Для численного анализа рассматриваемых структур (основанных на СЭМ-изображениях массивов нанотрубок) привлекается понятие энтропии [1]. В данном случае это конфигурационная геометрическая энтропия собственной конструкции. Такая энтропия базируется на расстояниях между всеми возможными парами точек выбранного множества.

Предлагается сравнивать значения энтропий соответствующих кластеров с энтропией множества, точки которого находятся в вершинах квадрата и энтропией множества, точки которого находятся в вершинах правильного шестиугольника и в его центре (4- и 7-точечное множества, соответственно). Такие множества будут являться «эталоном».

На изображении образца №1 для расчета энтропии были взяты 3 кластера (рис. 1).

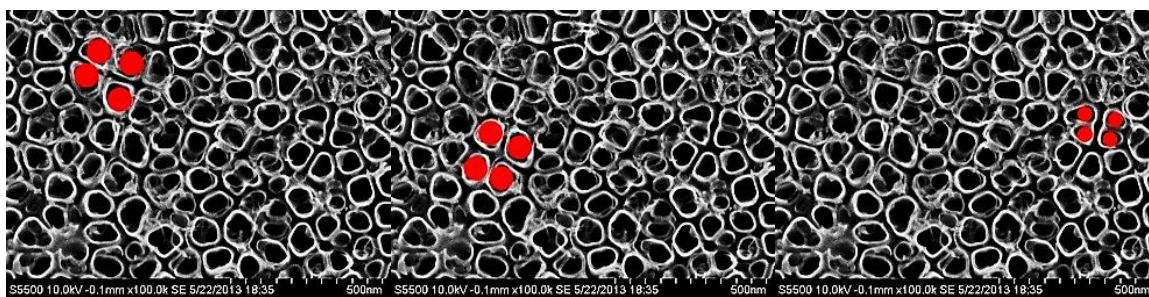


Рис. 1. Четырехточечные кластеры, отражающие тетрагональное упорядочение образца №1 (ПАВ + NH_4F , 1:1)

Отметим, что при расчете энтропии каждая нанотрубка отображается отдельной точкой, расположенной в барицентре ее сечения. Таким образом, не учитываются геометрия и размер самой трубки, их учет является самостоятельной задачей.

Геометрическая энтропия правильного 4-точечного множества (точки в вершинах правильного квадрата) в форме Вайда составляет: $H_v = 0,65685$ (с точностью до 5 знаков).

Энтропии кластеров 1, 2 и 3, соответственно: 0,65512; 0,65463; 0,65192. По этим данным видно, что кластер 3 наиболее отстоит от структуры квадрата, а кластер 1 наиболее приближен к ней. Визуально кластер 2 является наиболее упорядоченным, однако, энтропия его занимает промежуточное значение. Видимо, это связано с тем, что данный кластер по упорядочению, скорее, напоминает правильный прямоугольник, а не квадрат. Вместе с тем, отметим, что все энтропии по абсолютному значению очень близки. Отличия наблюдаются только в 3-м знаке и далее.

Для получения минимальных значений энтропии одна из точек кластера должна быть сильно удалена от остальных и находиться на некоторой периферии. В данном случае это невозможно, т.к. трубки располагаются плотно и образуют относительно компактные кластеры.

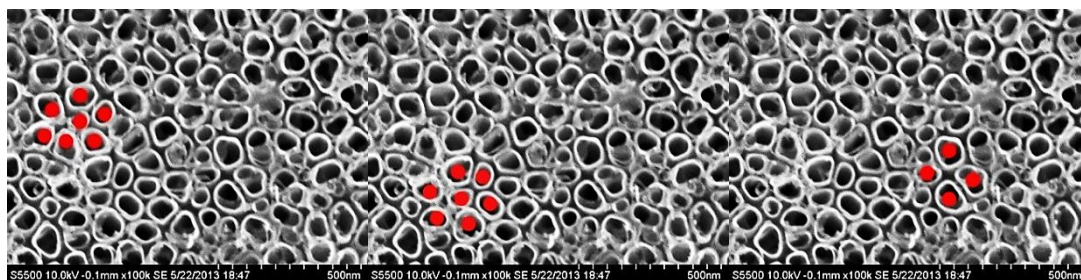
По причине малых расхождений абсолютных значений энтропии предлагается использовать относительную разницу в процентах по отношению к структуре правильного квадрата. Получены следующие значения: 0,26%; 0,34%;

0,75%. Из них уже отчетливо видно положение энтропии каждого из множеств по отношению к эталонному.

Для образца №2 выбраны 5 кластеров, 3 из которых отвечают гексагональному типу упорядочения, характерному для правильного шестиугольника с центром, 2 – уже рассмотренному тетрагональному (рис. 2).

За эталон сравнения энтропии 7-точечного множества была взята энтропия вершин правильного шестиугольника с центром, ее значение в форме Вайда $H_v = 0,82010$. Для кластеров на рис. 6а-д были, соответственно, получены следующие значения энтропий: 0,81887; 0,81918; 0,65598; 0,81899; 0,65580. Отличия этих энтропий от соответствующих эталонных значений составляют: 0,15%; 0,11%; 0,13%; 0,14%; 0,16%. Сами по себе отличия весьма небольшие, однако, они коррелируют с простым зрительным восприятием порядка. Например, из гексагональных кластеров визуальнее наиболее упорядочена структура на рис. 2б, что и находит отражение в значении относительной разницы энтропий, равной 0,11%. Менее упорядочена структура рис. 2г, для нее разница 0,14%. И, наконец, наименее упорядочена структура на рис. 2а, которая даже ближе к пентагональной и является переходной. Соответствующее значение разницы энтропий наибольшее в рассматриваемом ряду и составляет 0,15%.

Тетрагональное упорядочение на данном образце представлено двумя кластерами, которые даже визуальнее близки к идеальной правильной конструкции. Разницы энтропий обоих кластеров с эталонным значением весьма малы по сравнению с аналогичными показателями образца №1 и составляют 0,13% и 0,16%.



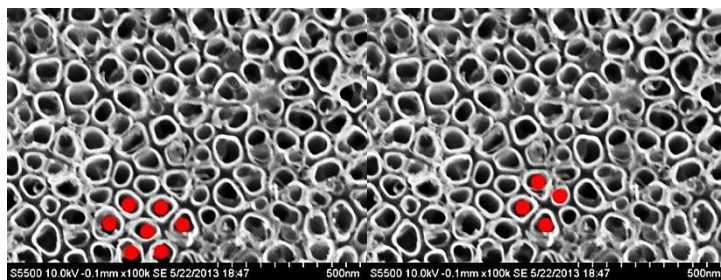


Рис. 2. 4- и 7-точечные кластеры, отражающие смешанный тип упорядочения образца №2 (ПАВ+NH₄F, 1,25:1)

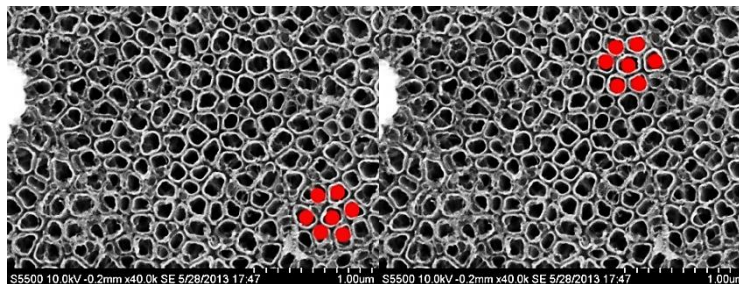


Рис.3. Семиточечные кластеры, отражающие плотную гексагональную структуру образца №3 (H₂SO₄+0,15%HF, 4 ч.)

Для кластеров образца №3 (рис.3 а,б) были получены следующие значения энтропий: 0,81951; 0,81973. Их отклонения от энтропии идеального 7-точечного множества, отражающего гексагональную упаковку, в относительном выражении составили 0,07% и 0,05% соответственно.

На визуальном уровне нельзя заключить, какой из кластеров более упорядоченный, однако, видно, что оба они близки к совершенному. По полученным численным характеристикам можно заключить, что оба рассматриваемых кластера являются «почти» идеальными, причем кластер на рис. 3б ближе к идеальному гексагональному упорядочению.

Средние отличия энтропий кластеров от эталонных по образцам №1–3 (рис. 1–3) равны, соответственно: 0,45%; 0,14%; 0,06%. Их также можно считать показателями упорядоченности рассматриваемых объектов.

Из сопоставления результатов расчета конфигурационных энтропий по рис. 1–3 можно заключить, что как подкисление электролита, так и повышение напряжения окисления ведут к повышению упорядоченности локальных кластеров, что должно также отражаться на упорядочении структуры в целом.

Дальнейшее продвижение в изучении и идентификации структуры подобных массивов нанотрубок должно, по-видимому, решаться с привлечением терминов координационного порядка при помощи полного и адекватного древесно-графового отображения [2–4], а также с использованием фрактальных оценок в нетрадиционной трактовке [5].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание №2014/36, код проекта 1141), а также при поддержке ДВФУ (проект №14–08–03–37_и).

Список литературы

1. Martin N.F.G., England J.W. Mathematical Theory of Entropy // Addison-Wesley Publishing Company. – London, 1981.
2. Yudin V.V., Titov P.L., Mikhalyuk A.N. Bulletin of the RAS // Physics. – 2009. – V. 73. – P. 1269–1276.
3. Yudin V.V., Titov P.L., Mikhalyuk A.N. Theoretical and Mathematical // Physics. – 2010. – V. 164. – P. 905–919.
4. Mikhalyuk A., Titov P., Yudin V. Physica A. – 2010. – V. 389. – P. 4127–4139.
5. Yudin V.V., Titov P.L., Schegoleva S.A. J. of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – V. 6. – P. 03014.