Rusnanotech '09

04

Математическое моделирование нанотехнологий

Стендовые доклады

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С НАНОПОРИСТЫМИ МЕМБРАНАМИ

А.Ю. Окунев
ОАО «Аквасервис», Россия, г. Москва
Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН, Россия, г. Москва

Н.И. Лагунцов
ОАО «Аквасервис», Россия, г. Москва

К.С. Шагинян
Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН, Россия, г. Москва

В настоящее время большой интерес для разделения газовых смесей приобретают комбинированные мембранные системы с подвижным жидким носителем. Такие системы обладают рядом достоинств по сравнению с абсорбционными методами, связанными с исключением контакта газовой и жидкой фаз, большей гибкостью по отношению к параметрам потоков, а так же позволяют добиться существенно большей площади контакта фаз, и по сравнению с классическим мембранным методом — обладают значительно более высокими селективностями процессов.

Наибольшее распространение среди такого типа устройств получили мембранные контакторы, в которых газовая и жидкая фазы разделены пористой мембраной [1], влияние которой на процесс массопереноса, на данный момент изучено плохо. Мембранные контакторы применяются при удалении кислых газов из смесей, оксигенации крови, разделении смесей олефин/парафин и для многих других процессов.

Современные способы моделирования мембранных контакторов базируются на эмпирическом определении макроскопических характеристик массообмена между газовой и жидкой фазами и использовании полученных зависимостей для предсказания результатов разделения в том же гидродинамическом режиме. Такой подход является достаточно простым в использовании, но не позволяет исследовать физико-химические процессы, происходящие в ходе массопереноса, а также осуществлять оптимизацию процесса газоразделения включающей в себя выбор конструктивных решений мембранных контакторов, подбор жидкого носителя и мембраны. Это приводит к тому, что не происходит развития строгой теории массопереноса в мембранных контакторах, и некоторые, практически интересные режимы остаются за пределами рассмотрения исследователей, например используемые подходы с использованием эмпирических зависимостей не применимы в особо важном случае низких потоков жидкости, в котором реализуется одна из самых важных особенностей мембранного контактора — возможность получать любую, сколь угодно высокую степень очистки от хорошосорбируемого компонента при высокой степени извлечения остальных компонент.

Исследователями разработаны подходы к математическому описанию процесса мембранной газовой абсорбции [2, 3]. Данные подходы позволяют получать математические модели мембранной газовой абсорбции для каждой конкретной разделительной задачи. Получаемые модели включают описание всех существенных стадий процесса, и позволяют проводить исследования и оптимизацию без проведения промежуточных экспериментов. В частности, было выявлено существенное влияние конечной скорости переноса на границах

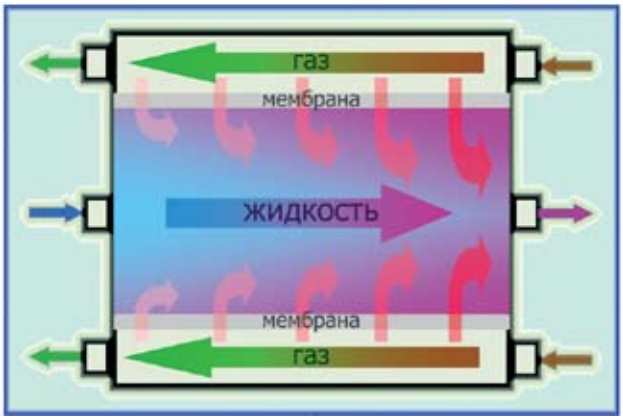


Рис. 1. Газожидкостной мембранный контактор

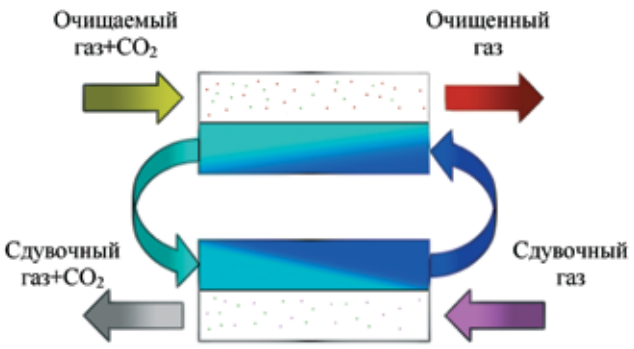


Рис. 2. Принципиальная схема рециркуляционной мембранной контакторной системы

мембраны и межфазных превращений. При этом, в ряде случаев, учет неравновесности межфазных процессов является не только существенным, но и необходимым. Например, в [4] учет неравновесного межфазного переноса, описываемый с помощью разработанных исполнителями подходов позволяет объяснить явления несимметричного транспорта газов через мембраны, аналогичные рассматриваемым для мембранной газовой абсорбции.

Введение полимерных мембран в ряде случаев также позволяет существенно сократить потери жидкого носителя ввиду низкой проницаемости по отношению к его парам. Проблема транспорта газов через нанопористую мембрану в жидкость приводит к новому классу явлений в разделении газов, которые обусловлены свойствами, как самого компонента газа, так жидкости и мембраны.

Процесс газоразделения, т.е. выделения в виде отдельных фракций компонентов газовой смеси требует создание цикла по жидкости, включающего абсорбционную и десорбционную стадию (рециркуляционная мембранная контакторная система) (рис. 2). При этом используемая абсорбционная жидкость должна подбираться с учетом того, как и в каких условиях будет происходить десорбция. Движущей силой десорбции обычно выступает либо нагрев жидкости, либо вакуумная откачка, либо сдувка или комбинация этих методов. Также для десорбции используются альтернативные методы, например электролиз.

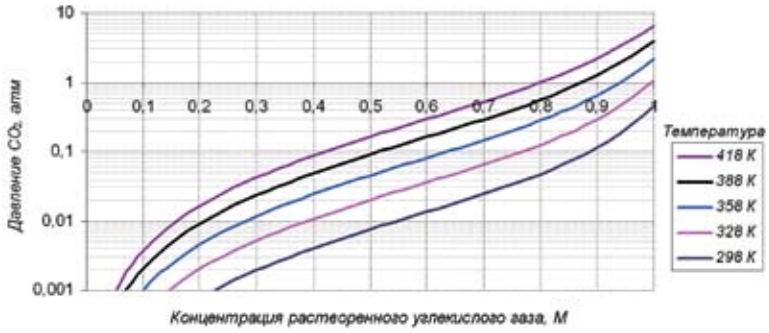
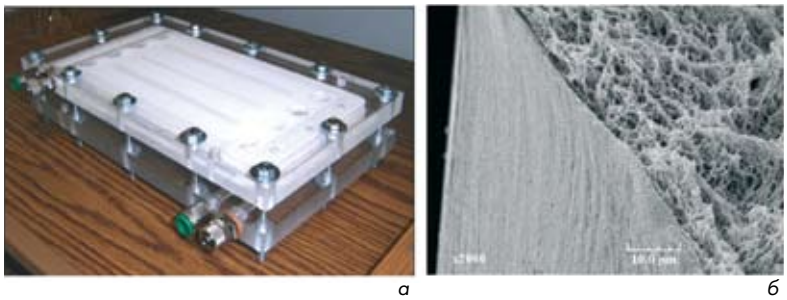


Рис. 3. Изотермы абсорбции углекислого газа в водном растворе карбоната калия 1М при различных температурах

Удаление углекислого газа осуществляют с помощью физических абсорбентов (вода, пропиленкарбонат и др.), либо с помощью водных растворов щелочных или слабощелочных веществ. При этом вид изотермы абсорбции для физических сорбентов — линейный (закон Генри), а для хемосорбентов — ленгмюровского типа. На рис. 3 приведены изотермы абсорбции углекислого газа в водном растворе карбоната калия, данный абсорбент (вместе с активирующими добавками) является одним из основных, применяемых в промышленности, для извлечения углекислого газа.

Из данных изотерм можно видеть, что обычная десорбция требует особых условий. Например, если очищается газовая смесь под давлением 1 атм, с содержанием углекислого газа 20%, то максимальная достижимая концентрация в жидкости при комнатной температуре составляет 0,95М, при этом если в десорбере удаление углекислого газа осуществляется откачкой до 0,1 атм, то концентрация растворенного газа снижается лишь до 0,9 М. Таким образом, жидкость, циркулирующая в контуре насыщенна углекислым газом и изменение концентрации мало. Обычно, для повышения эффективности процесса, помимо создания перепада давлений между газом в абсорбере и десорбере осуществляют также нагрев жидкости перед десорбером. Из графиков можно видеть, что, если в десорбере процесс проводить при 388К, в то время как в абсорбере комнатная температура, то можно снизить концентрацию при том же давлении десорбции 0,1 атм до 0,52М, что соответствует максимальной очистке исходной смеси до 1% углекислого газа. Такой процесс является довольно эффективным, но требует довольно много затрат тепловой энергии, порядка 10кВт · ч/м^3(CO_2).



а *б*

Рис. 4. Мембранный контактор разработки ОАО «Аквасервис» *(а)* и фотография среза мембраны на основе ПВТМС *(б)*

Для снижения энергозатрат и повышения эффективности системы разработан специальный противоточный мембранный контактор [5] (рис. 4, *а*). Низкие значения межфазных сопротивлений, малая постоянная толщина жидкостного зазора, параллельная организация течений, и относительно малая длина каналов приводят к высокой удельной производительности разработанных контакторов. В контакторе использована нанопористая мембрана на основе ПВТМС с селективным слоем около 150 нм (рис. 4, *б*). На рисунке можно видеть асимметричную структуру мембраны, включающую тонкий селективный нанопористый слой и микропористый слои.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-08-00972-а.

Литература

1. *Gabelman A., Hwang S.-T.* Hollow fiber membrane contactors//J. Mem. Sci. 159. 1999. P. 61—109.
2. *Окунев А. Лагунцов Н.* Селективный массоперенос в мембранном абсорбере//ИФЖ, Минск. Т. 79 № 5. 2006. С. 26—35.
3. *Окунев А.Ю., Лагунцов Н.И.* О влиянии неравновесной абсорбции на газоперенос в гетерофазных системах//ТОХТ, М. 2007. Т. 41. С. 272—279.
4. *Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Pisarev G.I., Tronin V.N., Uvarov V.I., Okunev A.Yu.*// Anisotropic Gas Transfer Through The Composite Membranes // Ars Separatoria Acta 5. 2007. P. 45—54.
5. *Кожевников В.Ю., Левин Е.В., Лагунцов Н.И., Окунев А.Ю., Хафизов Р.С.* Абсорбционно-десорбционное устройство. Патент № 2304457, бюл. № 23 от 20.08.2007.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

С.М. Никитин
Российский университет дружбы народов, г. Москва
Научно-исследовательский институт ядерной физики, г. Москва
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

Е.А. Никитина
Российский университет дружбы народов, г. Москва
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

Шунгит представляет собой композит, матрицу которого образует углерод. В углеродной матрице равномерно распределены высокодисперсные частицы силикатов (57,0%). Кроме этого, в состав шунгита входят также малые количества TiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, H_2O, K_2O, S. Такая структура и состав обеспечивает шунгиту ряд необычных физико-химических и технологических свойств. Его две основные составляющие — аморфный ультрадисперстный углерод и аморфный ультрадисперстный силикат представляют собой разные по полярности фазы. Углеродная составляющая является гидрофобной, ее нерегулярная C-sp^2-$sp3$ поверхность покрыта водородом. Силикатная составляющая является гидрофильной, основной мотив ее каркаса Si-O-Si замыкается на поверхности гидроксилами. Благодаря биполярности порошки шунгитовых пород смешиваются со всеми известными веществами и поэтому шунгит способен создавать высоконаполненные нанокомпозиции, в том числе, на основе каучуков. Кроме того, глерод в составе шунгита может быть в виде фуллеренов и нанотрубок.

Механические свойства нанокомпозитов, состоящих из различных компонентов минерала шунгита и полимерной матрицы (полимерного изопрена), рассматривались в настоящей работе в рамках квантово механического моделирования в приближении механохимической координаты трения [1]. Модель фрагмента цепи полимерного изопрена представляла собой олигомер CH_3-(CH_2-C(CH_3) = CH-CH_2)$_n$-CH_3, где n = 10. В качестве компонентов шунгита были рассмотрены аморфный углерод, аморфный силикат, фуллерены и углеродные нанотрубки, оптимизированные структуры кластерных моделей которых представлены на рис. 1.

Работа была направлена на выявление микроскопических структурных и механических характеристик пограничного слоя между компонентами такого нанокомпозита. В квантово-механическом подходе рассчитывались энергия взаимодействия

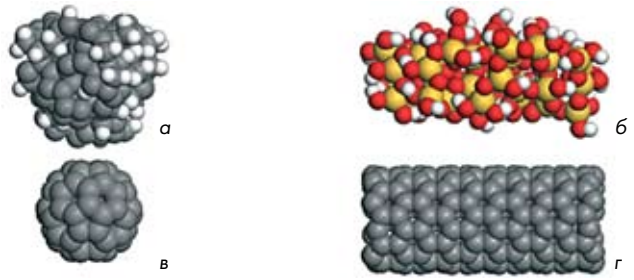
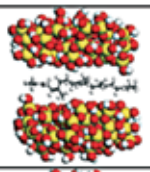
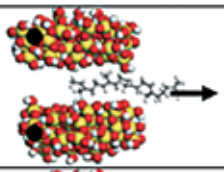
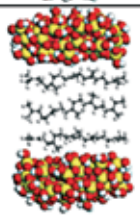
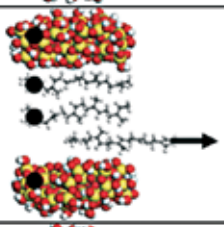
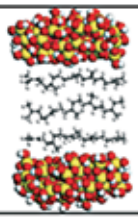
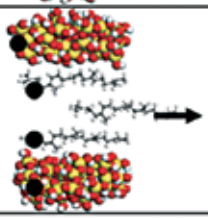


Рис. 1. Модели компонентов шунгита: *а* — CH_170, H-терминированная частица аморфного углерода; *б* — SiO_2_220, OH-терминированная частица ультрадисперсного аморфного силиката; *в* — C60, фуллереновая частица; *г* — C200, частица углеродной нанотрубки

в зоне контакта, сила сдвиговой деформации, модуль сдвиговой деформации. При сравнении рассчитанных характеристик для разных пар наполнитель-матрица проводилось ранжирование компонентов шунгита по влиянию их химической природы на упрочнение полимерного нанокомпозита.

Вначале строились молекулярные модели (кластеры) отдельных компонентов нанокомпозита, каждая модель оптимизировалась в квантово механическом приближении. Затем строились составные кластеры—адсорбционные комплексы компонентов, моделирующих зону контакта (межфазный слой) в композите. Для всех систем, рассмотренных в настоящей работе, было построено по три таких кластера. Вид модельных адсорбционных комплексов представлен в табл. 1 на примере пары: фрагмент изопреновой цепи — частица силиката.

Таблица 1. Оптимизированные структуры адсорбционных комплексов и задание деформации сдвига в системе изопрен—частица силиката SiO_2_220

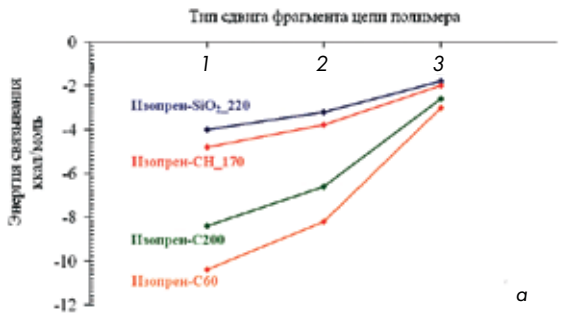
	Система в исходном состоянии	Система после сдвиговой деформации
Комплекс 1 (тип сдвиговой деформации 1)		
Комплекс 2 (тип сдвиговой деформации 2)		
Комплекс 3 (тип сдвиговой деформации 3)		

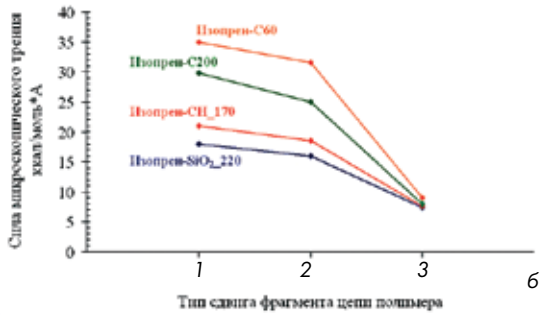
Как видно из таблицы, все модельные адсорбционные комплексы содержат по две модельные частицы наполнителя и несколько модельных полимерных молекул. Модели адсорбционных комплексов были выбраны таким образом, чтобы провести сравнительный анализ полимера, находящегося в контакте с двумя частицами наполнителя (комплекс 1), находящегося в контакте с одной частицей наполнителя и с другим фрагментом цепи полимера (комплекс 2), а также находящегося в контакте с двумя фрагментами полимерной матрицы, прилегающих к поверхности наполнителя (комплекс 3). Структура всех исследованных комплексов оптимизировалась в квантово механическом приближении до начала моделирования деформации сдвига.

Сдвиговая деформация модельного фрагмента полимера исследовалась в следующем вычислительном эксперименте. Для каждого оптимизированного модельного комплекса (1—3, см. табл. 1) выбиралась микроскопическая координата сдвиговой деформации, изменение которой позволяло описать последовательность деформационных состояний модельного фрагмента межфазного контактного слоя нанокомпозита. Микроскопическая координата сдвиговой деформации задавалась двумя группами частиц, одни из которых были неподвижны, другие двигались в направлении параллельном границе раздела фаз. Вычислительный эксперимент состоял в последовательной пошаговой сдвиговой деформации молекулярной системы с постоянным шагом сдвига в 0,5 А. Полная оптимизация пространственного строения молекулярной системы проводилась в рамках квантово механического расчета на каждом шаге. Пример задания сдвиговой деформации полимерной молекулы (система после 5-го шага микроскопического деформационного эксперимента) для комплексов 1—3 приведен в табл. 1.

Рассчитанные энергии связывания, $E_{связ}$, максимальные силы микроскопического трения $F_{сдв}$ и микроскопические упругие модули сдвига G для всех исследуемых четырех комбинаций полимер-наполнитель представлены на рисунках 2 , *а ,в.*

Из полученных результатов видно, что энергия связывания, сила сдвигового трения и микроскопические модули сдвиговой деформации определяются, в основном, гидрофобными контактами между молекулами, а также конформационным сходством взаимодействующих поверхностей. Наилучшее сцепление фрагментов цепей изопреновых цепей с поверхностью наполнителя (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) была обнаружена для случая изопрен-силикат. Немного хуже сцепление изопрена было обнаружено с сажей. Такие наполнителя, как фуллерены и углеродные трубки показывают более слабое межмолекулярное сцепление. Однако в случае углеродных трубок сцепление несколько больше, чем в случае фуллеренов. Сдвиговая деформация фрагмента полимера более затруднена, если полимерная цепь находится в контакте с по-





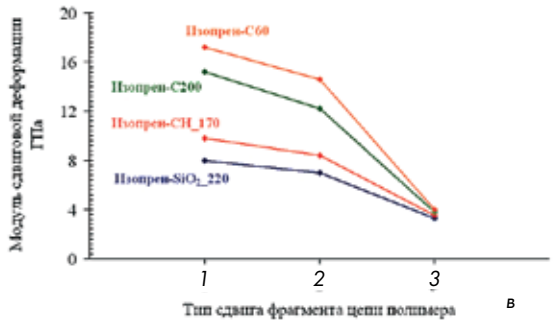


Рис. 2. Энергии связывания *(а)*, силы микроскопического трения *(б)* и микроскопические модули сдвиговой деформации *(в)* для комплексов, описанных в табл. 1 (тип сдвига *1—3* согласно моделям, представленным в табл. 1).

верхностью частиц наполнителя (комплексы 1 и 2), особенно если частицы наполнителя прилегают к полимерной цепи с двух сторон (комплекс 1). Это объясняет микроскопические механизмы образования «заторможенного» слоя полимера на поверхности наполнителя. Сдвиговая деформация фрагмента полимера в матрице (комплекс 3) значительно облегчена, по сравнению с приповерхностным слоем, однако полимерная молекула во втором слое от поверхности наполнителя все-таки несколько «чувствует» химическую природу наполнителя. Таким образом, на основе компьютерного моделирования ранжировка компонентов шунгита по увеличению усиливающего эффекта для изопреновой матрицы представляет собой ряд: фуллерены < углеродные трубки < аморфный углерод < аморфный силикат.

Литература

1. *Яновский Ю.Г., Власов А.Н., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н.* Анализ теоретической прочности межфазных слоев адсорбционных комплексов полимерных композитных сред // Механика композиционных материалов и конструкций. 2007. Т. 13. № 1. С. 33.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ НАНОКОМПОЗИТОВ

Е.А. Никитина
Институт прикладной механики РАН, г. Москва
Российский университет дружбы народов, г. Москва

Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

С.М. Никитин
Институт прикладной механики РАН, г. Москва
Российский университет дружбы народов, г. Москва
Научно-исследовательский институт ядерной физики, г. Москва

Микроструктура и механические свойства гетерогенных композитов, а также свойства пограничных (межфазных) слоев композитов на границах раздела между компонентами композитов являются объектом широких физических исследований. Однако известно, что прямые экспериментальные исследования новых видов нанокомпозитов требуют больших временных и материальных затрат. В этих условиях особую роль приобретают вычислительные подходы, основанные на прямых квантово-химических расчета. Вычислительное моделирование позволяет проводить виртуальные исследования микроскопического строения, свойств и механических характеристик наночастиц и межфазных слоев композитов, прогнозировать механические свойства, такие как, например механические свойства, проводить компьютерный подбор структуры наноструктуированных веществ с заранее заданными свойствами.

Данная работа была посвящена исследованию в рамках прямого вычислительного квантово механического подхода микроструктуры и микроскопических механических характеристик нанокомпозитных структур, состоящих из матрицы полимера и ультра дисперсного углеродного наполнителя. Химическая структура компонентов, микроскопический аспект процессов деформации и трения на поверхности раздела фаз, вызванных как механическими деформациями, так и адсорбцией рассматривался в механохимическом моделировании в рамках кластерного приближения [1], в котором были реализованы подходы микроскопической деформации и трения [2, 3]. Расчет проводился в рамках полуэмпирического квантово механического метода NDDO с параметризацией PM3. Вычислительный эксперимент был реализован в кластерном приближении, в котором элементы границы раздела фаз реальных нанокомпозитных материалов моделировались кластерами достаточно большой величины (до нескольких десятков нм. и до нескольких сотен атомов) различного химического состава и пространственного строения. При этом строились молекулярные модели отдельных компонентов нанокомпозита, оптимизировались в квантово механическом приближении. Затем на основе полученных моделей компонентов строился кластер, моделирующий адсорбционный комплекс композитов и также рассчитывался в квантово механическом приближении. Рассчитанная энтальпия связывания компонентов характеризовала на микроскопическом уровне прочность связей в реальном нанокомпозите.

Микроскопическая координата деформации. Для моделирования перестройки структуры кластера при увеличении деформации и для анализа микроскопических характеристик деформации молекулярной системы вычислительный эксперимент был построен по аналогии с механическими испытаниями в режиме активного нагружения. Вначале осуществлялось построение и минимизация в квантово механическом расчете микроскопической модели компонентов среды (в нашем случае, полимера и ультрадисперсной частицы наполнителя), а затем модели их комплекса. Далее, выбиралась микроскопическая координата деформации (МКД),

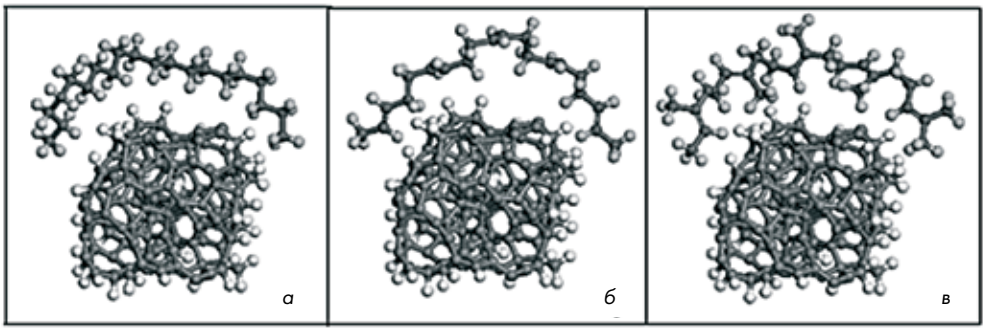


Рис. 1. Оптимизированные структуры модельных адсорбционных комплексов углеродной частицы с олигомерами полиэтилена *(а)*, полибутадиена *(б)*, изопрена *(с)*

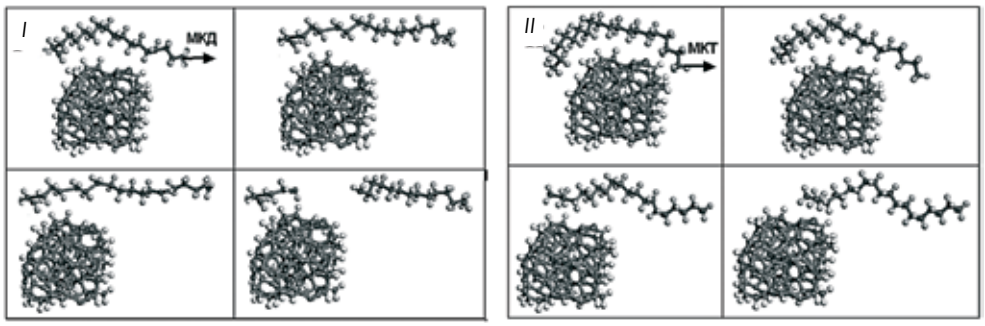


Рис. 2. *I* — МКД и структуры, относящиеся к нескольким шагам одноосного растяжения олигомера полиэтилена в контакте с углеродной частицей; *II* — МКТ и структуры, соответствующие нескольким шагам перемещения олигомера полиэтилена вдоль поверхности углеродной частицы

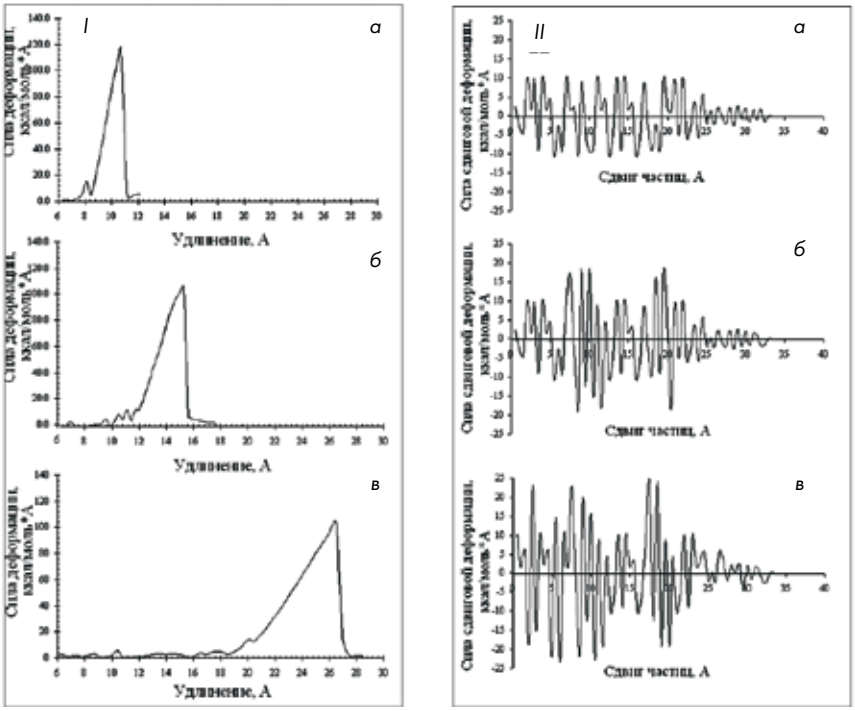


Рис. 3. *I* — Зависимость силы деформации от удлинения полимерной цепи в контакте с углеродной частицей, *(а)* полиэтилен, *(б)* полибутадиен, *(в)* полиизопрен; *II* — Зависимость микроскопической силы трения отперемещения молекуля олигомера вдоль поверхности частицы углерода, *(а)* полиэтилен, *(б)* полибутадиен, *(в)* полиизопрен

изменение которой позволяет описать требуемую последовательность деформационных состояний. Микроскопическая координата деформации задается двумя группами атомов, определяющих плоскости приложения «деформирующей» силы, направление и вид деформации. Вычислительный эксперимент состоит в последовательной пошаговой деформации молекулярной системы из стабильного исходного состояния до разрыва связей и разрушения вдоль МКД. Полная оптимизация пространственного строения молекулярной системы проводится в рамках квантово механического расчета на каждом шаге. Определяющие МКД атомы исключены из процесса оптимизации. Приложенная сила определяется как градиент полной энергии системы по МКД.

Микроскопическая координата трения. Связь микроскопической структуры поверхности раздела фаз в композите с характеристиками ее напряженного состояния, исследовалась в рамках подхода микроскопической координаты трения (МКТ). При этом микроскопическая координата трения задается двумя группами атомов в системе из двух молекул, определяющими направление и плоскости приложения силы трения. Положение одной частицы фиксируется путем исключения некоторых ее атомов из процесса оптимизации. Вычислительный эксперимент состоит в последовательном пошаговом перемещении второй частицы из исходного состояния вдоль МКТ. Полная оптимизация пространственного строения атомов, не определяющих МКТ, проводится на каждом шаге. Определяющие МКТ атомы исключены из процесса оптимизации. Микроскопическая сила трения определяется как градиент энергии системы по МКТ.

Одноосная деформация на границе раздела фаз в композите, состоящем из каучуковой матрицы и углеродного наполнителя, моделировалась для фрагментов полимерных цепей полиэтилена, полибутадиена и полиизопрена. Оптимизированные в квантово механическом приближении структуры рассмотренных адсорбционных комплексов приведены на рис. 1.

Для каждого модельного адсорбционного комплекса рассчитывали деформационные микроскопические характеристики, а именно, зависимость силы деформации полимерной цепи, находящейся в контакте с частицей сажи от величины удлинения (одноосное растяжение полимерной цепи вплоть до разрыва межмолекулярной связи), а также зависимость силы трения от взаимного расположения компонентов комплексов. На рис. 2 представлена схема введения МКД и МКТ для одного из этих комплексов. Рассчитанные зависимости сил деформации и сил трения от удлинения и перемещения, соответственно, представлены на рис. 3.

Из полученных данных видно, что кривые растяжения молекул полиэтилена, полибутадиена и изопрена в основном имеют общие закономерности. Первая часть, соответствующая малым растяжением, является энтропийной областью торсионных конформационных изменений цепи полимеров и соответствует малым силам деформации. Затем следует Гуковская или энтальпийная область, в которой, в основном происходит деформация (удлинение) валентных связей. Эта область характеризуется резким возрастанием деформационных сил. Максимум на кривой соответствует критической силе разрыва полимерной цепи.

От полиэтилена, полибутадиена к изопрену удлиняется энтропийная область одноосной деформации и уменьшается критическая сила разрыва цепи. Это иллюстрирует на микроскопическом уровне растущие в рассматриваемом ряду эластические свойства полимерных молекул, которые ярко выражены у полиизопрена.

Наилучшее сцепление с поверхностью частицы сажи наблюдается в случае разветвленной и гибкой молекулы изопрена, и наихудшее в случае полиэтилена. Таким образом, усиливающий эффект наиболее сильно проявляется в комбинации изопрен—сажа и хуже в комбинации полиэтилен—сажа.

Литература

1. *Nikitina E.* Computational modelling of surfaces and interfaces of nanoobjects // Mech. Compos. Mater. and Constr. 2001. V. 7. 3. P. 288—310.
2. *Yanovslii Yu.G., Nikitina E.A., Teplukhin A.V., Basistov Yu.A., Karnet Yu.N.* New computer technologies for simulating for structure and micromechanical properties of heterogeneous viscoelastic polymer media // Physical mesomechanics. 2003. V. 6. 4. P. 121—134.
3. *Nikitina E., Khavryutchenko V., Sheka E., Barthel H., Weis J.* Deformation of Poly(dimethylsiloxane) Oligomers under Uniaxial Tension: Quantum Chemical View // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. 51. P. 11355—11365.

МЕХАНИЗМ СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ НАНОГРАФЕНА

Е.Ф. Шека, В.А. Попова, Н.А. Попова, Л.Х. Нуруллина
Российский университет дружбы народов, г. Москва

Е.А. Никитина
Российский университет дружбы народов, г. Москва
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

В отличие от реального физического эксперимента, в котором обычно фиксируется изменение формы исследуемого объекта в результате приложенной к нему нагрузки, в вычислительном эксперименте рассматривается отклик объекта на деформацию его формы (растяжение/сжатие, скручивание, изгиб, сдвиг и т.д.) и рассчитывается сила деформации. Настоящая работа посвящена вычислительному эксперименту, в результате которого исследуется разрушение графена под действием пошагового одноосного растяжения. Особенностью произведенных расчетов является сочетание микроскопического и макроскопического подходов. Основой микроскопического подхода является представление деформации и разрушения как механо-химической реакции. В этом случае можно говорить о деформационных «модах», относя определенные типы деформации к изменению специальным образом введенных внутренних координат системы — механо-химических координат (МХК). Так, деформация растяжения и сжатия описывается линейными МХК, подобными валентным связям, деформация изгиба — изгибными МХК, подобными валентным углам, а деформация кручения и сдвига — сдвиговыми МХК, напоминающими торсионные углы [1, 2]. Это позволяет рассматривать деформацию квантово-химически, используя концепцию координаты реакции, изменение которой соответствует выбранной деформационной моде.

Изменение МХК сопровождается изменением длин химических связей, валентных и торсионных углов. Эти изменения являются количественным проявлением характера и типа протекающей механо-химической реакции. Для их описания предлагается использовать молекулярную и атомную химические восприимчивости N_D и N_{DA}, представляющие собой полное и атомно-парциальное число эффективно не спаренных электронов [3]. Этот подход впервые применен в настоящей работе к исследованию деформации и разрушения графена. Микроскопическое исследование проведено методами квантовой химии

при использовании для расчетов неограниченного приближения Хартри-Фока. Макроскопические механические характеристики графена были определены в рамках линейной теории упругости при использовании сил деформации, определенных квантово-химически.

В случае одноосного растяжения графена, описываемого гексагональной упаковкой C—C связей, естественно ввести линейные МХК, расположив их либо параллельно, либо нормально этим связям. В случае прямоугольного графенового листа с краевыми конфигурациями C—C связей по типу кресла и зигзага МХК располагаются вдоль соответствующих краев (рис. 1), определяя две деформационные моды растяжения по типу «зигзаг» и «кресло». Концы координат определяются атомами, обозначенными красными точками. Начальные длины координат равны L_0 , текущая длина координат в обоих случаях составляла $L = L_0 + n\delta L$, где δL — шаг удлинения координаты, n — число шагов.

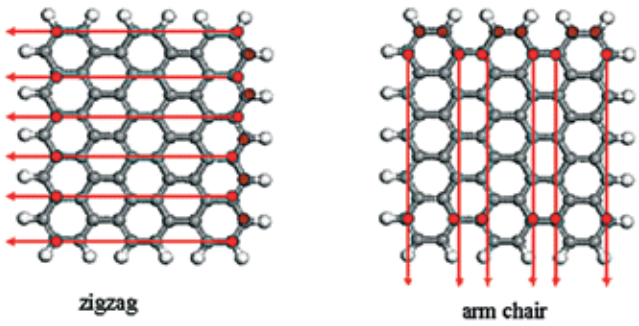


Рис. 1. Механо-химические координаты одноосного растяжения графена для деформационных мод типа «зигзаг» и «кресло»

Закрепление концов означает исключение соответствующих атомов из процесса оптимизации структуры объекта при поиске минимума полной энергии. Это обусловливает появление остаточного градиента полной энергии системы на этих координатах, которые, в свою очередь, определяют силы деформации F_i, приложенные к каждой i-той МХК. Дополнительно к красным атомам при расчете были иммобилизованы атомы, отмеченные коричневым цветом. На языке макроскопической деформации это отвечает ситуации, когда один из концов объекта жестко закреплен (правый и верхний в нашем случае), в то время как второй находится под грузом (левый и нижний, соответственно). Парциальные силы F_i используются для определения следующих макроскопических величин:

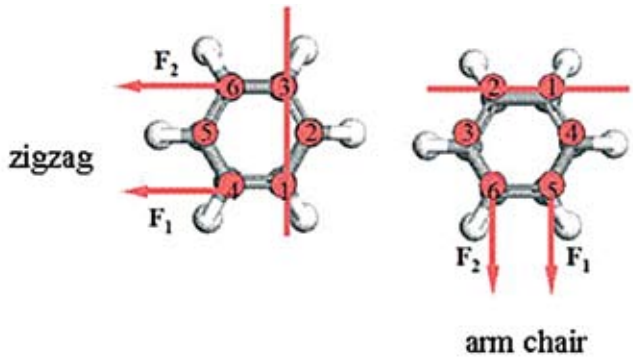


Рис. 2. Механо-химические координаты одноосного растяжения бензола для деформационных мод типа «зигзаг» и «кресло»

- силы деформации F (суммарная сила, приложенная к объекту): $F = \sum Fi$;
- коэффициента жесткости k: $k= F/\Delta L$, где $\Delta L = (L- L_0)$ — удлинение;
- напряжения σ, приложенное к объекту, $\sigma = F/S = \sum Fi / S$, где S– площадь нагружения;
- работы деформации A: $A = \sum \Delta Fi \cdot \Delta Li$;
- модуля упругости (Юнга) E: $E = (\sum Fi / S) \cdot (L_0/\Delta L) = \sigma/\varepsilon$, где $\varepsilon = \Delta L/L_0$ — относительная деформация.

Для пластинки графена площадь ее поперечного сечения, на которую действует сила деформации, равна $S = DL_{0_z(a)}$, где D — ван-дер-ваальсовый размер атома углерода, принимаемый равным 0,335 нм.

Расчету механических свойств графена предшествовал расчет разрушения молекулы бензола под действием одноосного растяжения. В табл. 1 приведены критическая сила деформации и модуль Юнга, соответствующие двум модам этой механо-химической реакции, показанным на рис. 2. Как видно из таблицы, значения этих характеристик для двух деформационных мод различны, что свидетельствует о деформационной асимметрии молекулы бензола, ведущей себя по отношению к другим физическим свойствам как высоко симметричная структура. Эта асимметрия отчетливо видна и при сравнении результатов, представленных на рис. 3, выявляющих различие в протекание механо-химической реакции разрушения молекулы бензола при применении разных режимов одноосного растяжения. Общим для обоих случаев является начальный разрыв молекул на шестом шаге деформации (δL = 0,05Å). Однако последующие процессы реконструкции осколков молекулы различны. Так, если в случае «зигзага» образуются два трехатомных одинаковых осколка, каждый из которых является почти четырехкратным радикалом, то в случае «кресло» образуются двух- и четырехатомные осколки, из которых первый представляет слабо радикализованную растянутую молекулу ацетилена, а второй — двукратный радикал. Обращает на себя внимание удвоение размера зоны разрушения молекулы в моде «зигзаг».

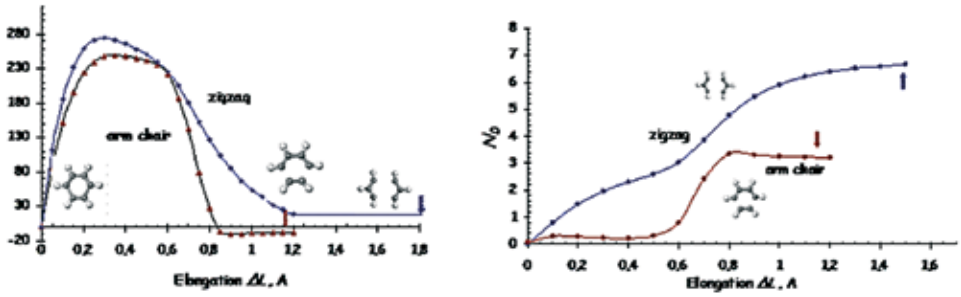


Рис. 3. Характеристики механо-химической реакции разрушения молекулы бензола

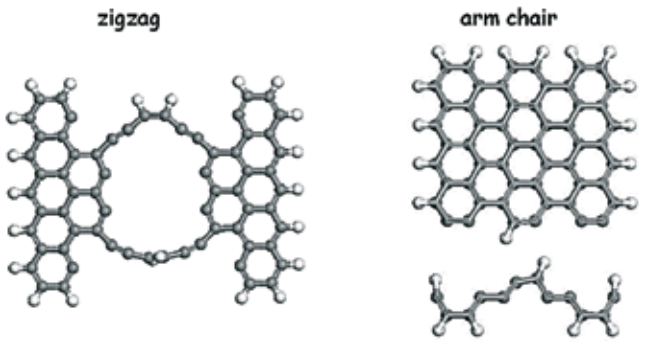


Рис. 4. Структурно-чувствительное разрушение графена. Оптимизированные структуры на 60-м и 34-м шагах деформации, соответственно

Подобное различие в поведении двух деформационных мод (δL = 0,1Å) наблюдается и при деформации и разрушении графена (см. табл. 1 и рис. 4 и 5). Это подобие позволяет уверенно заключить об определяющей роли бензольного (гексагонового) кольца графеновой структуры в деформации и разрушении графенового листа и предсказать структурную чувствительность его отклика на механическое воздействие, как это наблюдается для углеродных нанотрубок [4].

Переход от деформации «кресло» к деформации «зигзаг» сопровождается практическим удвоением зоны разрушения, что проявляется при расчете увеличением числа шагов последовательного удлинения МХК. Изменяется характер разрушения: вместо отщепляемой цепочки атомов на краю листа и укороченного графенового фрагмента, образующихся при деформации «кресло» уже на 20-м шаге, разделение исходного графенового листа при деформации «зигзаг» происходит лишь в самом конце процесса разрушения. Лист графена разделяется при этом на два одинаковых фрагмента в результате многошагового конфигурирования зоны разрушения, зарождающихся в середине листа. Относительно растет и число неспаренных электронов при деформации по типу «зигзаг», что свидетельствует о значительно большей химической активности в зоне разрушения. Взятые в совокупности, эти данные свидетельствуют о деформационной асимметрии графена, лежащей в основе структурной чувствительности (зигзаг/кресло) его разрушения.

Таблица 1. Механические и радикальные характеристики прочности и разрушения бензола и графена

	Критическая сила деформации, $F_{кр.}$, н*10^{-9}	Модуль Юнга, E, ТПа	Число неспаренных электронов, N_D
Бензол «зигзаг» деформация	17.4	2.86	7 (0)
Бензол «кресло» деформация	19.2	3.34	4 (0)
Графен «зигзаг» деформация	48.0	0.737	28 (15)
Графен «кресло» деформация	52.9	1.127	27 (15)

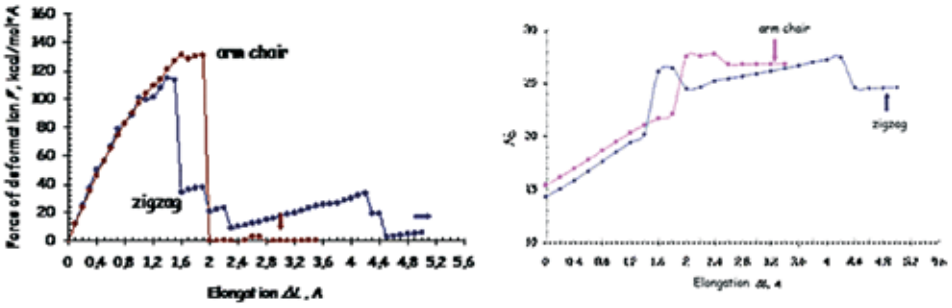


Рис. 5. Характеристики механохимической реакции разрушения графена

Литература

1. *Khavryutchenko V., Nikitina E., Malkin A., Sheka E.* // Physics Low-Dimens. Struct.1995. 6. P. 65.
2. *Nikitina E.A., Khavryutchenko V.D., Sheka E.F., Barthel H., Weis J.*// J. Phys. Chem. A. 1999. 103. P. 11355.
3. *Sheka E.F.* Int.Journ.Quant.Chem. 2007. 107. P. 2935.
4. *Hernrandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A.* // Phys. Rev. Lett. 1998. 80. P. 4502.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Н.А. Попова, Л.Х. Сибгатуллина, Е.Ф. Шека
Российский университет дружбы народов, г. Москва

Е.А. Никитина
Российский университет дружбы народов, г. Москва
Институт прикладной механики РАН, г. Москва

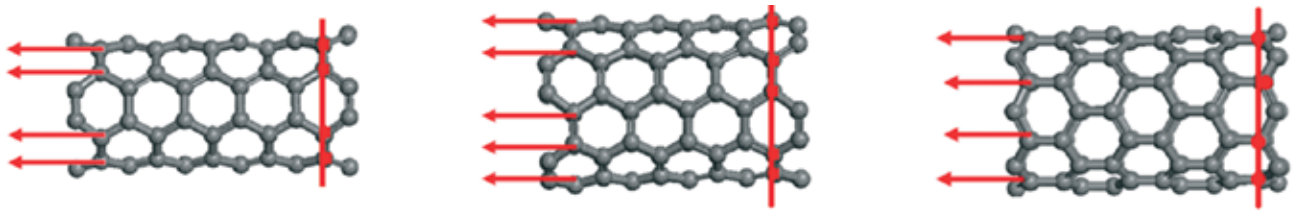
Механические свойства углеродных нанотрубок являются объектом интенсивных исследований. Однако в силу трудностей в проведении экспериментов многие характеристики нанотрубок еще недостаточно изучены, например микроскопические механизмы деформирования, зависимость упругих свойств от особенностей микроскопического строения. В этих условиях особую роль приобретают вычислительные квантово-химические подходы, которые позволяют проводить виртуальные исследования микроскопического строения, свойств и механических характеристик углеродных нанотрубок, рассматривать микроскопические механизмы их деформации и разрушения.

Отличительной особенностью настоящего теоретического моделирования является сочетание наноскопического и макроскопического подходов. Пространственное строение нанотрубок, их энергии и силы деформации рассчитывались на наноскопическом уровне в рамках квантово-химического приближения. При этом деформации и разрушения описывались в приближении механохимический координаты деформации (МКД), в котором сила деформации рассчитывались как градиент энергии по этой координате. Далее, используя эти силы, рассчитывались характеристики деформации и разрушения нанотрубок в рамках традиционного макроскопического подхода на основе соотношений линейной теории упругости. Хотя силы деформации здесь явно имеют наноскопический характер, такой подход хорошо зарекомендовал себя при изучении широкого ряда нанообъектов [1—2].

В настоящей работе в рамках квантово-химического подхода исследовались микроскопические механизмы и характеристики деформации и разрушения при одноосной деформации УНТ разного диаметра и хиральности, поскольку из эксперимента известно, что эти параметры влияют на прочностные свойства нанотрубок [3]. Рассматривались УНТ (4,4) и (5,5) «кресло», а также (8, 0) «зигзаг» при разных режимах нагружения. Расчеты проводились, используя пакет программ CLUSTER-Z1, в котором были реализованы расчеты в рамках полуэмпирического метода NDDO с параметризацией AM1 и неограниченного метода Хартри-Фока (UHF) в кластерном приближении. Оптимизированные исходные структуры (без деформации) кластерных моделей исследуемых УНТ, их размеры и схемы введения для них МКД приведены на рис. 1.

Ход вычислительного эксперимента для каждой УНТ был следующий. Вначале для каждой модели в квантово-химическом расчете была получена ее оптимизированная геометрия. Далее для квантово-химического расчета сил деформации атомы первого и второго слоев были закреплены (их координаты были исключены из процесса оптимизации). Положение в пространстве атомов предпоследнего слоя определили через атомы первого и второго слоев во внутренних координатах. Таким образом, мы получили механохимические координаты деформации (МКД). Длину этих координат увеличивали с шагом 0,1 А, то есть, атомы предпоследнего слоя пошагово удалялись от атомов второго слоя. Положения в пространстве атомов всех остальных слоев оптимизировались полностью. На каждом шаге деформации рассчитывались энергия системы и силы деформации всех МКД F_i. как градиенты полной энергии системы по выбранным координатам деформации. Суммарная сила деформации молекулярной системы рассчитывалась как $F = \sum F_i$;

На рис. 2 представлено несколько деформированных структур УНТ (4,4) и соответствующее удлинение МКД. Последняя структура соответствует разрушению УНТ. Было обнаружено, что для всех рассмотренных моделей УНТ схема деформации и разрушения связей одинакова. При деформации трубка сплющивается и удлиняется. Разрыв трубки соответствует максиму сил деформации $F_{кр}$, при этом трубка делится на две части, а именно на карбеновую цепочку и укороченную оставшуюся часть трубки.



(4,4), «кресло», 88 атомов
D = 5,7 A, L0 = 12,1 A

(5,5), «кресло», 100 атомов
D = 6,9 A, L0 = 9,8 A

(8,0), «зигзаг», 96 атомов
D = 6,3 A, L0 = 10,0 A

Рис. 1. Оптимизированные исходные структуры моделей исследуемых УНТ, их размеры и схемы введения для них МКД

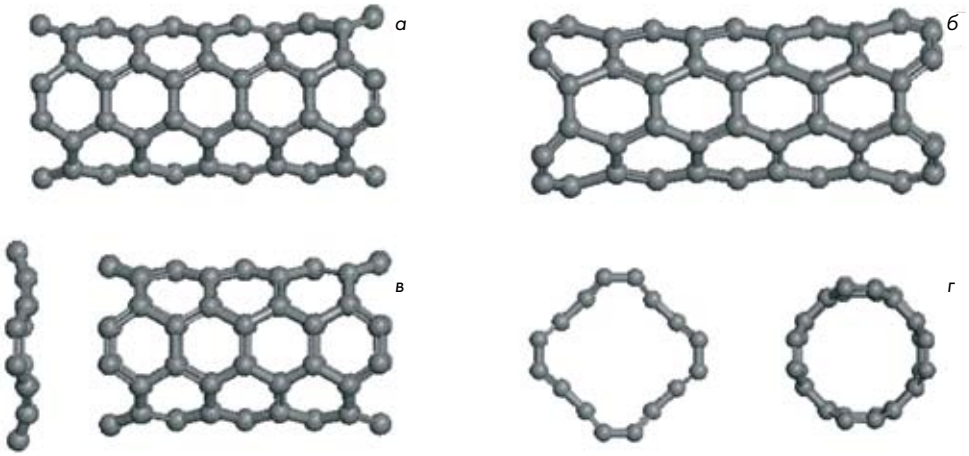


Рис. 2. Структуры модели УНТ (4, 4) на нескольких шагах деформации при удлинениях МКД ΔL = 0 *(а)*, ΔL = 1,4 А *(б)*, ΔL = 1,5 А ($F_{кр}$) *(в)* и вид сбоку с обоих концов разрушенной трубки *(г)*

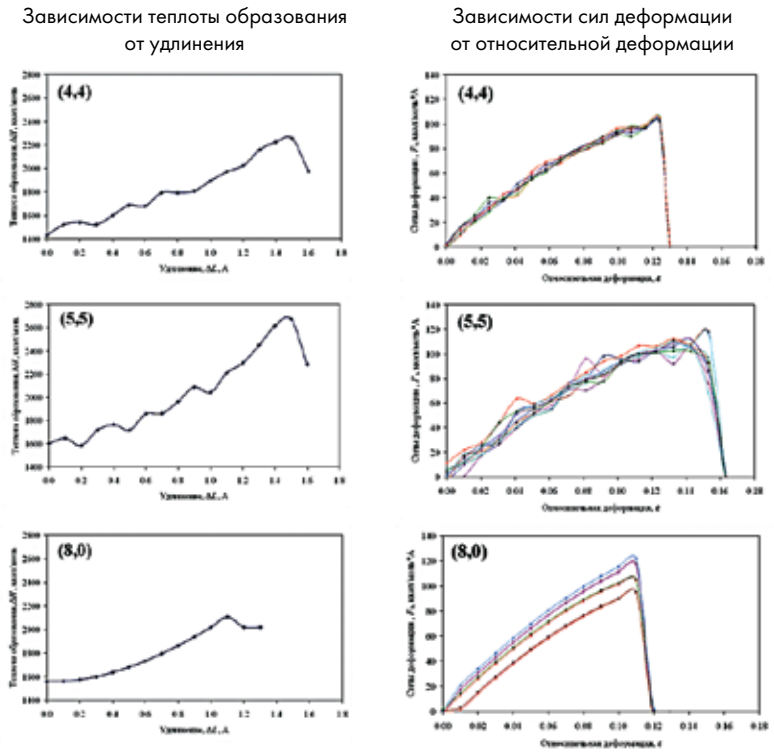


Рис. 3. Зависимости теплоты образования и сил деформации каждой МКД от удлинения УНТ

По результатам расчета были рассчитаны зависимости теплоты образования системы ΔH и сил деформации F_i каждой МКД от удлинения ΔL МКД, соответствующие графики представлены на рисунке 3. Эти данные использовались для расчета характеристик деформации и разрушения УНТ. При этом применяли макроскопическиц подход с использованием закона Гука $F=(ES/L_0) \cdot \Delta L=k\Delta L$. В работе рассчитывались следующие характеристики:

1. сила деформации (суммарная): $F = \sum F_i$;
2. коэффициент жесткости $k = F/\Delta L$, где $\Delta L = (L-L_0)$ — удлинение;
3. приложенное напряжение $\sigma = F/S = \sum F_i/S$, где $S = \pi hDS$ площадь нагружения, то есть площадь «торца» УНТ нанотрубки; h — параметр, характеризующий толщину углеродной трубки (0,335) нм (эксперимент);
4. работа деформации: $A = \sum \Delta F_i \cdot \Delta L_i$;
5. модуль упругости (модуль Юнга) $E = (\sum F_i/S) \cdot (L_0/\Delta L) = \sigma/\varepsilon$, где $\varepsilon = \Delta L/L_0$ — относительная деформация.

Прочность УНТ может быть охарактеризована $F_{кр}$ и $\sigma_{кр.}$ — критическими силой и напряжением при разрыве связей. Рассчитанные для рассматриваемых УНТ механические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные механические характеристики УНТ

Система	Относит. деформация критическая, $\varepsilon_{кр.}$	Критическое напряжение, $\sigma_{кр.}$, ГПа*10⁹	Критическая сила деформации, $F_{кр.}$, н*10⁻⁹	Критическая теплота образования, $\Delta H_{кр.}$, кДж/моль	Работа разрушения, $A_{разр.}$, кДж/моль	Модуль Юнга, E, ТПа	Коэффициент жесткости, k, н/м
УНТ (4,4)	0.124	94.5	57.5	9433.7	3072.1	0.762	383
УНТ (5,5)	0.143	158.9	58.5	10930.7	3370.9	1.113	418
УНТ (8,0)	0.110	90.8	61.1	8807.2	2481.1	0.825	555

Результаты расчета модуля Юнга для углеродных нанотрубок показывают, что УНТ с большим диаметром (E = 1,2 ТПа) более прочные, чем УНТ с меньшим диаметром (E = 0,76 ТПа); УНТ с конфигурацией «кресло» более прочные (E = 1,2 ТПа), чем трубки с тем же диаметром, но с конфигурацией «зигзаг» (E = 0,825 ТПа). Таким образом, в компьютерном эксперименте было получено как качественное, так и количественное согласие с экспериментом, а также с имеющимися теоретическими расчетами.

Литература

1. *Nikitina E., Khavryutchenko V., Sheka E., Barthel H., Weis J.* Deformation of Poly(dimethylsiloxane) Oligomers under Uniaxial Tension: Quantum Chemical View // J. Phys. Chem. A. 1999. 103. 51. P. 11355—11365.
2. *Яновский Ю.Г., Власов А.Н., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н.* Анализ теоретической прочности межфазных слоев адсорбционных комплексов полимерных композитных сред // Механика композиционных материалов и конструкций. 2007. 13. 1. P. 33—42.
3. *Hernrandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A.* Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes // Phys. Rev. 1998. 80. P. 4502–4505.

СИСТЕМА ПРОГРАММНОГО УПРАВЛЕНИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАНИПУЛЯТОРОМ

И.В. Бычков, А.А. Потапов
Институт динамики систем и теории управления СО РАН

В настоящее время нанотехнологии можно условно подразделить на макроскопические и микроскопические. Первые основаны на последовательном уменьшении геометрических размеров исходных компонентов, вплоть до предельно достижимых. Для них характерно континуальное (непрерывное) представление вещества, при котором свойства данного вещества является статистическим средним по составляющим его структурным элементам. Второе (микроскопические технологии) — предполагает производство атомно-молекулярных систем непосредственно из отдельных атомов и/или молекул. В настоящее время за этим классом технологий закреплен термин «механосинтез», под которым надо понимать просто атомно-молекулярную сборку. Эти подходы «сверху—вниз» и «снизу—вверх» принципиально различаются по способу формирования атомно-молекулярных систем. Макро подход опирается в первую очередь на физические и химические технологии. Микро подход стал возможен в связи с практическим осуществлением поатомной сборки наносистем путем манипулирования отдельными атомами и молекулами с помощью специальных устройств на основе атомно-силовых и туннельных микроскопов. Как макро-так и микро-технологии, объединяют общность целей и задач, направленных на создание наноструктур с управляемыми свойствами.

В основе физических и химических технологий лежит управление свойствами материала (вещества) путем воздействия на его структуру внешними полями или путем изменения его компонентного состава. Эффективность управления свойствами конечного продукта зависит от уровня знания законов структурообразования вещества. Очевидно, что эти законы определяются пониманием электронного строения собственно атомов и молекул и пониманием механизмов их взаимодействия в процессах формирования атомно-молекулярных структур. К сожалению, фактическое отсутствие знаний о внутриатомном строении ограничивает построение теорий вещества на уровне феноменологического описания. Данное обстоятельство объясняет полуэмпирический характер физических и химических технологий, включая нанотехнологии. По сути, они остаются на уровне поиска удачной технологии методом «проб и ошибок».

Технологии, в основе которых лежит атомно-молекулярная сборка, требуют знания электронного строения атомов и молекул по определению. Именно атомы и молекулы выступают в качестве строительных элементов; они формируют геометрию и архитектуру создаваемой конструкции. И они же обеспечивают связывание (сцепление) элементов между собой, обеспечивая требуемую устойчивость конструкции в целом. Собственно связывание атомов и молекул осуществляется за счет перераспределения электронной плотности исходных микрочастиц. Поэтому в процессе атомной сборки изменяются свойства самих атомов или молекул. Особенно сильно этот эффект проявляется при химическом связывании элементов. С другой стороны, целенаправленное варьирование свойствами связи (сцепления) открывает принципиальную возможность управления свойствами наноконструкции в целом. В этом случае интегральное свойство изделия является функцией структуры микрочастиц *S*,

состава x и параметра S, характеризующего связь между микрочастицами, т.е. $\chi = \chi(s, x, S)$. Отсюда следует, что независимо от способа реализации технологического процесса, чтобы сделать этот процесс целенаправленным и управляемым, необходимо располагать знанием функции $\chi = \chi(s, x, S)$.

Рис. 1. Блок-схема гипотетического производства атомно-молекулярных систем

На рис. 1 представлена блок-схема гипотетического производства атомно-молекулярных систем. Она дает наглядное представление о сегодняшних еще не решенных в данной области проблемах. Единственным звеном на этой схеме, которое реально существует (хотя и в самом зачаточном состоянии), является исполнительное устройство. Именно факт практического осуществления процедуры манипулирования отдельными атомами и молекулами послужил мощным толчком к осознанию вновь открывающихся технологических возможностей в результате осуществления атомно-молекулярной сборки. Сейчас стало ясно, что создание нанопроизводств и нанофабрик на основе наноманипуляторов и нанороботов дело времени. Задача настоящей работы заключается в том, чтобы показать, что наряду с решением собственно технических вопросов нанотехнологии, для практического осуществления механосинтеза (и нанотехнологий в целом) предстоит разрешить не менее важную проблему — проблему теоретического обеспечения и научного сопровождения нанотехнологии. Эта проблема еще до конца не осознана даже самими участниками «триумфального шествия» нанотехнологии, несмотря на ее очевидную значимость.

Обязательным звеном гипотетического нанопроизводства, обеспечивающего работу исполнительного устройства, является система программного управления. В ее основе лежит программное обеспечение (ПО) и алгоритм выполнения операций атомно-молекулярной сборки. В качестве основы ПО на сегодняшний день можно рассматривать универсальные химические пакеты программ ChemOffice и HyperChem. Эти программы включают в себя средства создания и редактирования двухмерных и трехмерных моделей молекул. В них реализованы все современные методы компьютерной химии, включая неэмпирические, полуэмпирические методы квантово-химических расчетов с помощью программ MOPAC, методы молекулярной механики, молекулярной динамики, ланжевеновской динамики, метод Монте-Карло. Для каждого из этих методов имеется набор различных параметризаций, обеспечивающих определенную свободу в выборе того или иного варианта при постановке задачи в зависимости от цели исследования и возможностей вычислительных средств.

Эмпирические методы используются в первую очередь при решении практических задач, а применение квантовохимических методов обычно не выходит за рамки теоретических исследований. Следует констатировать — на сегодняшний день единый подхода к описанию атомно-молекулярных систем не выработан. Причина создавшегося положения достаточно очевидна. Для того чтобы разработать соответствующий алгоритм расчета атомной сборки нужно располагать основополагающими знаниями об электронном строении атомов и молекул, а также знаниями законов межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Такие знания, вооружающие программистов, инженеров и конструкторов в их практической и творческой деятельности, в настоящее время отсутствуют.

В Институте динамики систем и теории управления СО РАН предложен альтернативный подход к построению теории электронного строения вещества. Он основан на установлении причинно-следственных связей между микро- и макро уровнями вещества. Сегодня теория электронного строения вещества допускает решение обратной задачи, в соответствии с которой на основании макроскопических данных могут быть получены параметры, однозначно характеризующие атомы и/или молекулы[1, 2]. Решение обратной задачи предопределило возможность построения теории описания макроскопических свойств вещества, исходя из свойств составляющих его атомов; по сути, это является постановкой прямой задачи электронного строения вещества. В результате связь между микро- и макроскопическими уровнями вещества становится взаимообратимой, что обеспечивает разрабатываемой теории вещества статус прогностической теории, т.е. теории, которая позволяет предсказывать

свойства вновь создаваемого материала или проектируемой атомно-молекулярной конструкции на основании данных о строении атомов и молекул. Разрабатываемая теория опирается на законы электростатики и электродинамики и по своей сути является классической; она может быть отнесена к категории ab initio, хотя и не нуждается в привлечении каких-либо квантово-механических представлений. Ее основой является динамическая диполь-оболочечная модель атома как логическое развитие боровской оболочечной модели. С целью теоретического обоснования к ней применена теорема Гаусса, в результате чего многочастичную задачу удалось свести к двухчастичной задаче о взаимодействии двух зарядов — положительного заряда остова и заряда валентных электронов. Практическим приложением данной теории в первую очередь является нанотехнология, в части ее теоретического обеспечения. Для этого необходимо и достаточно иметь эффективную прогностическую теорию, снабжающую инженерную практику знаниями того, какие исходные элементы (атомы или молекулы) надо выбрать для наносборки, каким образом и в какой последовательности их следует собирать для получения у создаваемого материала или изделия требуемых эксплуатационных свойств и функций. Для практического осуществления механосинтеза необходимо иметь алгоритм управления ассемблером, обеспечивающий построение той или иной наноконструкции путем последовательной поатомной сборки или в результате доработки некоторого молекулярного каркаса (заготовки) будущей конструкции с помощью механических операций замещения, элиминирования и присоединения отдельных атомов и/или функциональных групп. При этом достаточно сформулировать простые правила по выбору молекул, используемых в качестве строительных элементов, и разработать методики и инструкции по применению основных операций наносборки («сварка», «склеивание», выполнение ответвлений, поворотов, отсоединение — присоединение и т.д.). Появляется реальная возможность практической реализации механосинтеза (как основы нанотехнологии); для этого необходимо и достаточно разработать и создать систему программного управления исполнительным устройством (наноманипулятором) как основы механосинтеза. В настоящее время такая система управления отсутствует; нам не известны даже попытки обсуждения данной проблемы. Ее можно «не замечать», но обойти ее нельзя. Трудности ее создания, как уже было отмечено, связаны с отсутствием действенной теории электронного строения вещества, которая могла бы стать основой для построения алгоритма управления наноманипулятором. Это ключевая проблема, без разрешения которой построение управляемого манипулятора как основы механосинтеза (и нанотехнологии в целом) не возможно[2]. Решение данной проблемы видится в комплексном подходе к построению физических и математических моделей электронного строения вещества в сочетании с богатым арсеналом информационных технологий.

Литература

1. *Потапов А.А.* Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2004. С. 511.
2. *Потапов А.А.* Электронное строение атома. М.-Иж.: Изд-во РХД. 2009. С. 264.

СТАНДАРТНАЯ МОДЕЛЬ ТЕОРИИ КВАНТОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НАНОСТРУКТУР В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ФАЗОВОГО ПРОСТРАНСТВА

А.В. Зорин, Л.А. Севастьянов
Российский университет дружбы народов

Проектирование и изготовление наноструктур с необходимостью предполагает диагностику процессов проектирования и производства. И процесс проектирования наноструктур, и процесс диагностического измерения произведенного изделия с необходимостью используют математические модели. Использование математических моделей квантовой физики для проектирования наноразмерных объектов в настоящее время является общим местом. Между тем процессы измерения и диагностики квантовых свойств системы требуют использования приборов, содержащих квантовую измерительную часть, и требуют моделирования этих процессов с помощью теории квантовых измерений. Теория квантовых измерений является глубоко разработанной темой и содержит несколько подходов (моделей). Однако они не находят широкого применения при решении практических задач проектирования и диагностики наноразмерных элементов и устройств. Это объясняется отчасти чрезмерной абстрактностью ее построений, отчасти используемой терминологией, связанной с используемой реализацией теории.

В данном докладе мы продемонстрируем формулировку стандартной модели теории квантовых измерений в представлении фазового пространства, использующую терминологию квантовых функций распределения вероятностей, для описания

измеренных данных квантовой системы в отличие от квантово-механических средних системы, традиционно используемых при математическом моделировании проектирования и диагностики наноструктур..

Операциональный подход к квантовым измерениям. В работе К. Вудкевича [1] рассмотрен пример измерения координаты и импульса движущейся заряженной частицы с помощью фильтрующего электромагнитного лазерного импульса. Полученное двухпараметрическое выражение Вудкевич предложил называть **операциональным координатно-импульсным распределением вероятностей:**

$$P(q,p)=\frac{1}{2\pi\hbar}\left|\int \psi^*(x+q)\varphi(x)\exp\{-ipx/\hbar\}dx\right|^2. \qquad (1)$$

Результат (1) буквально совпадает с выражением для неотрицательной квантовой функции распределения Курышкина [2—4].

Отталкиваясь от приведенного примера автор [1] постулирует, что функция распределения измеренных значений наблюдаемых квантового объекта, находившегося до измерения в состоянии ψ_1 с функцией распределения Вигнера W_{ψ_1}, с помощью квантового детектора (измерительного устройства), находившегося до процедуры измерения в состоянии ψ_2 с функцией распределения Вигнера W_{ψ_2}, равна

$$P_\psi(q,p)=\left(W_{\psi_1}*W_{\psi_2}\right)(q,p).$$

В работе [5] показано, что это соотношение при замене $\psi_1\mapsto\rho_1$ и $\psi_2\mapsto\rho_2$ переходит в соотношение

$$P_\rho(q,p)=\left(W_{\rho_1}*W_{\rho_2}\right)(q,p),$$

которое также совпадает с выражением для неотрицательной квантовой функции распределения Курышкина [2—4].

В работе [6] ставится вопрос о соответствии измеренных величин $\langle A^n\rangle_P$ — средних по функции распределения $P(q,p)$ и Вигнеровских средних $\langle A^n\rangle_W$ наблюдаемой A. Для его решения предложены два принципа:

1) $\langle A^n\rangle_P=\langle A^n\rangle_W$ и

2) $\langle A^n\rangle_P\xrightarrow[\hbar\to 0]{}\left(\bar{A}^n\right)$.

Первый основан на примере, приведенном в конце работы. А второй повторяет принцип статистического соответствия, сформулированный в работах Терлецкого [7] и Блохинцева [8,9].

Следует отметить, что принцип 1) вступает в противоречие с тем фактом, что $\langle A^n\rangle_P$ является квантово механическим средним , для которого выполняется равенство:

$$\left\langle O_{\rho_2}\left(A^n\right)\right\rangle_{\rho_1}=\int A^n(q,p)P(q,p)dqdp. \qquad (2)$$

Это соотношение отражает тот факт, что средние квантово механические величины не зависят от представления: слева — среднее в координатном представлении, справа — то же самое среднее в координатно-импульсном представлении. Причем слева стоит выражение, в точности совпадающее с результатами стандартной теории квантовых измерений [10—11].

Подробное исследование соотношения (2) проведено в работах Курышкина [2—4] и его учеников [12—14]. Из него вытекают явные выражения для средних $\langle A^n\rangle_P$, которые даже при $n=1$ не всегда совпадают с $\langle A^n\rangle_W$. Совпадение же этих величин в примере работы [6] является следствием конкретных свойств примера.

Итак, вместо принципа 1) работы [6] следует постулировать правило квантования Курышкина:

$$O_\rho(A)u(q,t)=(2\pi\hbar)^{-N}\int\Phi(\xi-q,\eta-p,t)A(\xi,\eta,t)e^{\frac{i}{\hbar}((q-q')p)}u(q',t)d\xi d\eta dpdq, \qquad (3)$$

где $\Phi(q,p,t)=(2\pi\hbar)^{-N/2}e^{-\frac{i}{\hbar}(qp)}\sum_k\phi_k(q,t)\tilde{\phi}_k(p,t)$, $\tilde{\phi}_k(p,t)=(2\pi\hbar)^{-N/2}\int e^{-\frac{i}{\hbar}(qp)}\phi_k(q,t)dq$, $\rho=\sum_k|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$, явный вид которого опубликован в [2—4]. Из правила (3) следует принцип 2).

Впервые явное изложение стандартной теории квантовых измерений в координатно-импульсном представлении рассмотрел D'Ariano с соавторами [15—16] при обосновании операционального подхода к определению квантовой фазы.

Квантовая механика с неотрицательной функцией распределения — стандартная модель теории квантовых измерений. Проблемы операционального описания квантово-механических и квантово-оптических характеристик в соответствующих моделях микросистем все более активно обсуждаются в научном сообществе. Одними из первых исследователей данного подхода в квантовой физике были Я.П. Терлецкий и Д.И. Блохинцев. А наиболее законченных результатов в построении квантовой механики с неотрицательной квантовой функцией распределения добился ученик Я.П. Терлецкого В.В. Курышкин.

Квантовая механика создавалась как теория, способная объяснить серию экспериментальных данных, не нашедших объяснения в рамках классической физики. Одним из путеводных принципов при ее создании был принцип соответствия, выдви-

нутый Н. Бором. После нескольких приступов трудами Гейзенберга, Шредингера, Дирака, фон Неймана и др. было построена общепринятая квантовая механика (ОКМ). По предложению М.Борна волновая функция состояния $\psi(q)$ была связана с плотностью вероятности обнаружения объекта $w(q)=|\psi(q)|^2$. Завершился этап создания квантовой механики формированием Копенгагенской концепцией интерпретации математического формализма ОКМ.

На серии конференций, посвященных пятидесятилетию создания квантовой механики, было отмечено наличие экспериментальных фактов, не находящих удовлетворительного объяснения в рамках ОКМ, а также наличие отдельных внутренних противоречий в используемом математическом формализме ОКМ. В это время было предложено несколько направлений развития ОКМ, каждое из которых должно было разрешить одну или несколько проблем. Одно из направлений сформировалось вокруг квантовой функции распределения Вигнера и фазового представления квантовой механики Мойала и Грюнвальда. Завершением этих работ явилась серия статей Курышкина В.В. по обоснованию и развитию квантовой механики с неотрицательной квантовой функцией распределения (КФР).

Правило построения псевдодифференциальных операторов наблюдаемых $O(A)$ в этой квантовой механике однозначно связано с КФР $F_\psi(q,p)$. Плотность вероятности обнаружения объекта в координатном или импульсном представлении задаются сверткой квадрата модуля волновой функции с маргинальными функциями распределения: координатной или импульсной, соответственно.

Очевидное усложнение и вычислительной процедуры построения операторов наблюдаемых, и явного вида самих операторов, компенсируется отсутствием внутренних противоречий математического формализма квантовой механики Курышкина. Проблема построения операторов решается с помощью пакета прикладных программ аналитических вычислений. Проблемы работы с нецентральными потенциалами требуют привлечения методов и алгоритмов, используемых в задачах трех тел и в задачах описания квантовых систем во внешних магнитных полях.

Завершение цикла построения и исследования правила квантования Курышкина В.В. позволит завершить программу Широкова Ю.М. о единообразном представлении классической и квантовой механик включением в эту программу принципа статистического соответствия Терлецкого-Блохинцева и классической статистической механики.

Литература

1. *Wodkiewicz K.* // Phys. Rev. Lett., 1984. V. 52. P. 1064.
2. *Курышкин В.В.* // Изв. Вузов, сер. Физика. 1971. В. 11. С. 102—106.
3. *Kuryshkin V.V.* // Ann. Inst. H. Poincare. 1972. T. XXII. № 1. P. 81.
4. *Kuryshkin V.V.* // Int. J. Theoret. Phys. 1973. V. 7. P. 451.
5. *U. Leonhardt, Vaccaro J.A., Bohmer B., Paul H.* // Phys. Rev. A. 1995. V. 51. P. 84.
6. *Englert B.-G., Wodkiewicz K.* // Phys. Rev. A. 1995. V. 51. R. 2661.
7. *Terletsky Ya.P., Eksp Zh.* Teor. Fiz. 1937. 7. 1290.
8. *Blokhintzev D.I.* // Journ. of Phys. 1940. V. II. № 1. P. 71—74.
9. *Blokhintzev D., Nemirovsky P.* // Journ. of Phys. 1940. V. III. № 3. P. 191—194.
10. *Holevo A.S.* Probabilistic and Statistical Aspects of Quantum Theory. 1980.
11. *C.W.* Helstrom, Quantum Detection and Estimation Theory. 1976.
12. *Zorin A.V., Kuryshkin V.V., Sevastianov L.A.* //Bull. PFUR. Ser. Physics. 1998. № 6(1). P. 62—66.
13. *Zorin A.V., Sevastianov L.A.* // Nuclear Physics. 2007. V. 70. № 4. P. 792—799.
14. *A.V.* Zorin, L.A. Sevastianov, and N. P. Tretyakov // Programming and Computer Software. 2007. V. 33. № 2. P. 94—104.
15. *D'Ariano G.M.* // Quantum Semiclass. Opt. № 7. P. 693–704 (1995).
16. *D'Ariano G.M., Leonhardt U., Paul H.* // Phys. Rev. A 52. R 1801—4 (1995).

РАЗРАБОТКА СИСТЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

В.И. Сырямкин, Д.В. Саньков, А.В. Васильев, Е.Э. Газиева, Б.С. Мерзликин

Томский Государственный университет (ТГУ), г. Томск
Научно исследовательский институт полупроводниковых приборов (НИИПП), г. Томск
ООО «Диагностика +», г. Томск

Обобщая результаты по моделированию и проектированию изделий, материалов, нанотехнологий и наноструктур НСН, предложим следующую схему системы автоматизированного проектирования САПР НСН, изображенную на рис. 1 [1]. Эта схема представляет собой итерационный процесс. Проектирование НСН — это совокупность задач синтеза (выбор структуры и численных значений параметров разрабатываемых НСН) и анализа (исследования синтезированный НСН). Этап синтеза НСН может повторяться, если будут отрицательны результаты анализа. В случае удовлетворительного результата итерационного процесса на данном этапе детализации, процесс проектирования переходит на следующий уровень проектирования.

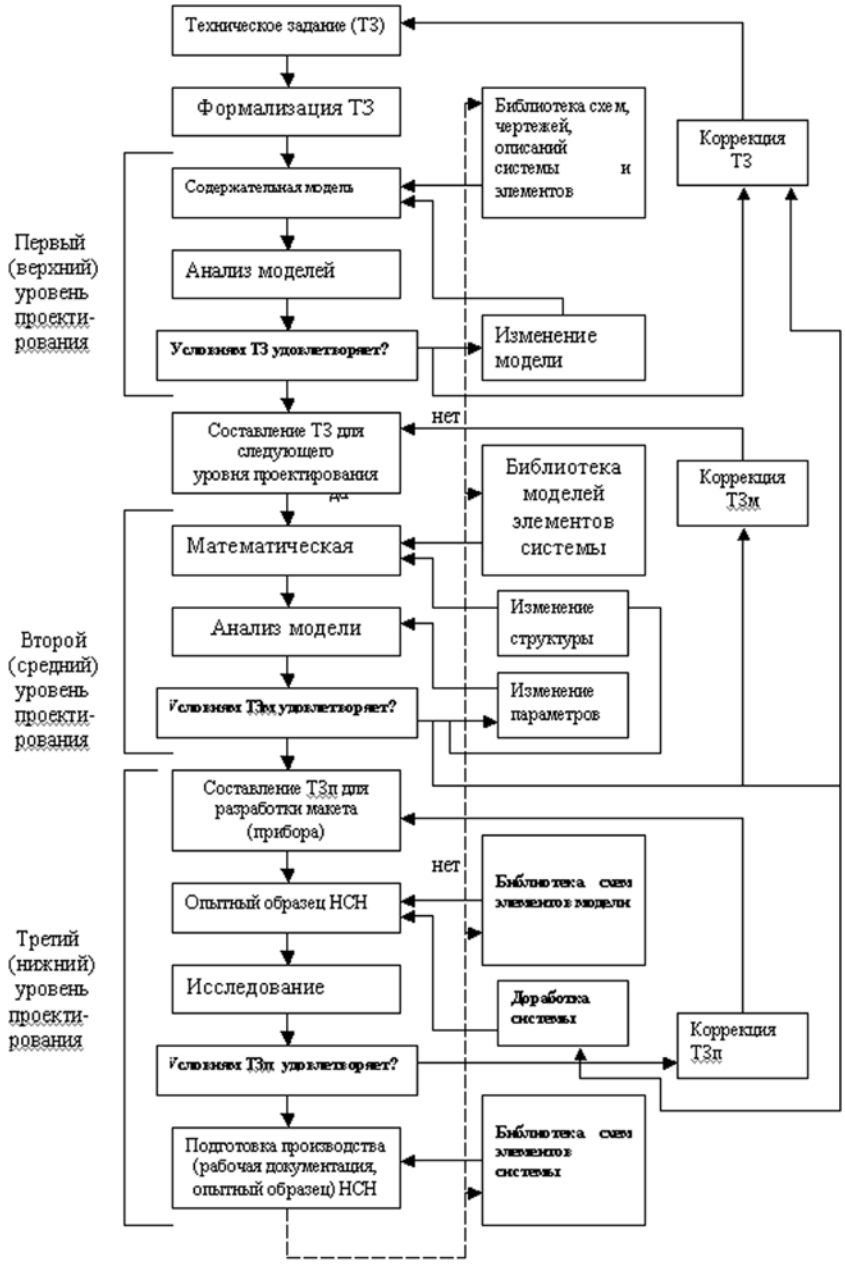


Рис. 1. Структурная схема САПР НСН

На каждом уровне проектирования составляется модель НСН, воплощенной в форме, отличной от действительной. Модели могут быть представлены в виде абстрактных математических формул (аналитическое моделирование), алгоритмов, позволяющих имитировать функционирование НСН на ЭВМ (машинное моделирование), копий или макетов (физическое моделирование).

Процесс проектирования можно условно разделить на три этапа: верхний, нижний и промежуточный. На первом (верхнем) этапе проектирования НСН модель зрительной системы представляется в виде содержательной модели, которая может описываться на естественном языке, поясняться схемами, эскизами, рисунками, чертежами, таблицами, графиками. Таким образом, содержательная модель представляется на одном из «входных» зыков САПР НСН. При этом техническое задание необходимо формализовать — привести к характеристикам, параметрам и выражениям, понятным САПР НСН.

Второй уровень проектирования называют уровнем уточнения и параметризации модели. Этот уровень проектирования называют также уровнем синтеза математической модели, представляющей собой совокупность математических объектов (чисел, переменных векторов, множеств и т.п.) и отношений между ними, адекватно отражающая существование с позиций проектировщика свойства зрительной системы. Поскольку час-

то среди вариантов структуры НСН ищется наилучший в некотором смысле, то такую задачу синтеза называют структурной оптимизацией, а расчет параметров, оптимальным с позиции некоторого критерия при заданной структуре НСН называют параметрической оптимизацией.

Если информативность содержательной модели окажется недостаточной для построения математической модели, то следует вернуться на первый уровень проектирования и декомпозировать содержательную модель по подсистемам проектируемой НСН. При выборе содержательной модели и структурном синтезе НСН следует использовать функционально-стоимостной анализ, являющийся комплексным методом, позволяющим спроектировать оптимальный вариант структуры изделия . Синтез математической модели можно производить известными методами, используемыми в САПР. Второй этап проектирования НСН заканчивается составлением технического задания (ТЗм) для следующего этапа проектирования ИС.

Третий (нижний) уровень проектирования должен содержать разработку НСН и заканчиваться этапом подготовки производства. В случае необходимости техническое задание на разработку макета (ТЗп) может корректироваться по результатам его испытания. На этом этапе проектирования могут использоваться известные подсистемы САПР блоков НСН.

Программное обеспечение реализовано с применением статистических (корреляционного, фрактального, вейвлет- и Фурье-анализа) и структурных алгоритмов обработки изображений различных размерностей и цветностей. Тест-объекты нанотехнологий нанометрового диапазона и методики аттестации материалов будут разработаны в соответствии с планируемым ГОСТом метрологического обеспечения нанотехнологий.

Работа выполнена по гранту РФФИ «Р_офи» №09-07-99017.

Литература

1. *Сырямкин В.И., Титов В.С., Якушенков Ю.Г., и др.* Справочник. Систем технического зрения. Под общ. ред. В.И. Сырямкина — Томск: МГП «РАСКО». 1992. С. 367.
2. *Саньков Д.В., Сырямкин В.И., Васильев А.В.* «Система автоматизированного проектирования наноструктур и нанотехнологий». Сборник статей «Химия XXI век: новые технологии новые продукты» на научно-практической конференции, Кузбасский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 21—24 апреля 2009 г. г. Кемерово: Изд. КузГТУ, С. 84—86.

ТЕЧЕНИЕ И КЛАСТЕРИЗАЦИЯ В НАНОКАНАЛЕ

С.А. Чивилихин, И.Ю. Попов, А.И. Свитенков
Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики

В.В. Гусаров
Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Методами молекулярной динамики была исследована структура жидкости в нанометровом канале. Расчеты, основанные на потенциале Ленарда-Джонса, показали возможность существования кристаллических наноразмерных кластеров, т.е. кристаллитный характер структуры жидкости [1] в наноканале. На рис. 1, *а*, который соответствует плоской модели течения, видны упорядоченные области жидкости. Для трехмерной модели (рис.1, *б*), упорядочение структуры жидкости выявлены с помощью радиальной функции распределения [2]. Характерный размер кристаллита составляет 1—2 нм, т.е. сопоставим, например, с диаметром силикатных нанотрубок различного состава и строения.

Модель массопереноса жидкости в нанотрубке, предлагаемая в настоящей работе, основана на учете наличия в ней наноразмерных кристаллических кластеров (кристаллитов). Близкая концепция была развита в [3]. Учет наличия квазитвердых областей в жидкости внутри нанотрубки позволил авторам этой работы сформулировать упрощенную модель течения.

При рассмотрении течения жидкости с таким строением через нанотрубку следует принимать во внимание соотношение размеров кристаллита и диаметра нанотрубки. Оценим величину эффективной вязкости μ_{eff} жидкости в нанотрубке, которую определяем следующим образом. Установим соответствие нанотрубки, заполненной жидкостью, возможно, содержащей крис-

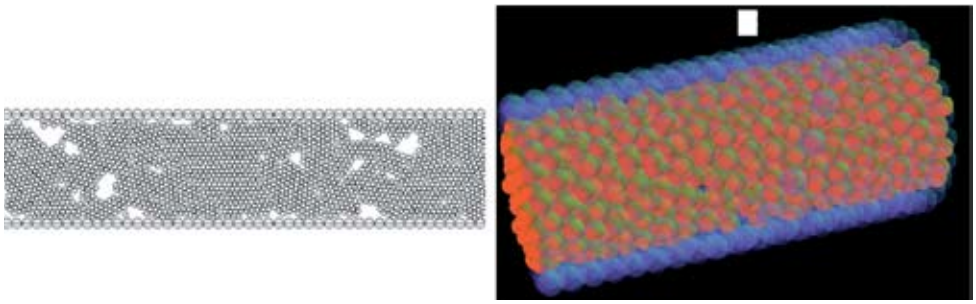


Рис. 1. Результаты расчетов, методом молекулярной динамики, течения жидкости в нанотрубке в плоской *(а)* и трехмерной *(б)* постановке

таллиты, с трубкой того же размера заполненной жидкостью, рассматриваемой как гомогенная среда (т.е. без учета ее кристаллитного строения), в которой при том же перепаде давлений и расходе реализуется течение Пуазейля. Вязкость гомогенной жидкости, которая обеспечивает совпадение указанных параметров, мы и назовем эффективной вязкостью течения в нанотрубке.

Отметим, что кристаллит не прилегает плотно к стенке трубки — их разделяет промежуточной слой, (неавтономная фаза [4]). В данном случае этот слой можно считать жидким с вязкостью μ_0. Пусть D — диаметр нанотрубки, L — ее длина, H — характерный равновесный размер кристаллита, h и h_e — толщина слоя неавтономной фазы и ее равновесное значение.

При малом поперечном размере нанотрубки ($2h_e \le D < H + 2h_e$) кристаллиты, оказывающиеся на ее торце, трансформируются и попадают внутрь нанотрубки вместе с жидкой прослойкой толщины h_e. Центральный участок трубки, таким образом, будет заполнен кристаллитом, образующимся трансформацией кристаллита, находящегося на входе трубки. Тогда, из энергетических соображений, для эффективной вязкости получаем оценку:

$$\mu_{eff} = \mu_1 + \mu_2,$$
$$\mu_1 = \frac{qD^2}{4\nu L}\left[1 - \frac{(D-2h_e)^2}{H^2}\right], \qquad \mu_2 = \mu_0\left(\frac{D}{h_e} - 1\right), \tag{1}$$

где q — теплота фазового перехода из кристаллитного состояния в неавтономную фазу, ν — скорость течения жидкости через нанотрубку.

Таким образом, в рассматриваемом случае эффективная вязкость состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое μ_1 определяется фазовым переходом кристаллита, находящегося на входе в нанотрубку, в неавтономную фазу. Второе слагаемое μ_2 определяется гидродинамическим сопротивлением нанотрубки, которая частично заполнена жидкостью, а частично кристаллитом.

При $H + 2h_e \le D < 2H + 3h_e$ в поперечном сечении трубки находится не более одного кристаллита. Системе энергетически выгодно поддерживать толщину слоя невтономной фазы и поперечный размер кристаллита в нанотрубке равными своим равновесным значениям. С ростом диаметра нанотрубки становится невозможным удовлетворить обоим этим требованиям. Будем считать, что на начальной стадии толщина слоя неавтономной фазы является равновесной, а поперечный размер кристаллита возрастает от равновесного значения H до αH, где α — безразмерный параметр. При бо'льших значениях диаметра трубки поперечный размер кристаллита сохраняется равным αH, а толщина слоя неавтономной фазы возрастает. Такая модель приводит к выражению для эффективной вязкости, аналогичному μ_2:

$$\mu = \mu_0\left(\frac{D}{h} - 1\right), \qquad h = \begin{cases} h_e, & H + 2h_e < D < \alpha H + 2h_e \\ h = R - 0.5\alpha H, & \alpha H + 2h_e \le D < 2H + 3h_e \end{cases}. \tag{2}$$

Зависимость эффективной вязкости от диаметра нанотрубки при различных скоростях течения жидкости через нанотрубку для случая $H = 3$, $h_e = 0.5$, $\alpha = 1.5$ представлена на рис. 2.

Рассчитанное поведение эффективной вязкости жидкости в зависимости от диаметра трубки качественно согласуется с результатами ряда работ [5—7].

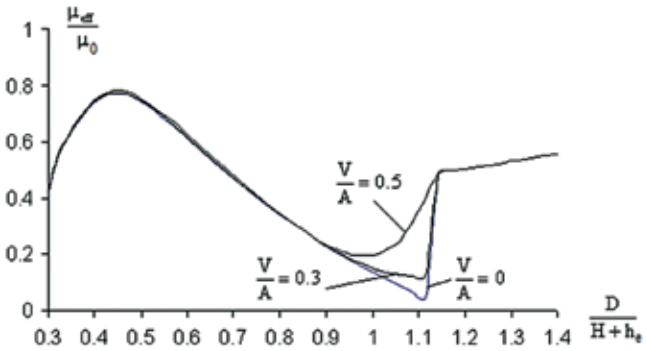


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости жидкости в нанотрубке от ее диаметра при различных значениях скорости течения

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы», проект 2008-04-2.4-15-003, программы Президиума РАН, программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2009—10 гг.» (проект 2.1.1/4215), Международным научно-техническим центром (проект № 3616).

Литература

1. *Френкель Я.И.* // УФН. 1941. Т. 25. № 1. С. 1—18.
2. *Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu., Svitenkov A.I.*// Russ.J. Math. Phys. 2008. V. 15. № 3. P. 409—411.
3. Itsuo Hanasaki1 and Akihiro Nakatan // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2006. V. 14. № 5. P. 9–20.
4. *Gusarov V.V., Popov I.Yu.*//Il Nuovo Cimento D. 1996. V. 18. № 7. P. 799—805.
5. *Liu Y.*, Wang Qi// Phys. Rev. Lett. B. 2005. V. 72. P. 085420-1—085420-4.
6. *Kang W., Landman U.* Universality crossover of the pinch-off shape profiles of collapsed liquid nanobridges in vacuum and gaseous environments // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P.064504-1—064504-4.
7. *Li T.-D., Gao J., Szoszkeiwicz, Landnan U., RiedoE.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 115415-1—115415-6.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ГАЗА В НАНОПОРИСТОЙ СРЕДЕ С ШЕРОХОВАТЫМИ СТЕНКАМИ

А.В. Крюков, Н.И. Лагунцов, И.М. Курчатов

Московский инженерно-физический институт (государственный университет),
ОАО «Аквасервис», г. Москва

С развитием вычислительной техники численное решение задач находит все больше применения в различных областях науки. В данной работе предложена методика решения задачи течения газа в канале с неоднородной поверхностью. Обычно, при численных исследованиях подобных задач, используют известные программные продукты, которые позволяют задавать поверхность с помощью потенциалов взаимодействия молекула-молекула, молекула-поверхность. Однако подобные комплексы, как правило, не позволяют непосредственно задавать структуру поверхности, поэтому не позволяют рассматривать течение газа через каналы без подбора подгоночных потенциалов позволяющих смоделировать геометрию канала.

На композиционных керамических мембранах с градиентом пористости был обнаружен ряд эффектов, названных в последствии несимметрическими, не согласующихся с существующей теорией проницаемости многослойных мембран (в работах [1—3] сообщается об анизотропии проницаемости мембраны, т.е проницаемость зависит от того на какую сторону мембраны подан поток газа; в работе [2] обнаружена анизотропия каталитической активности). Перечисленные явления происходят в нанопористых мембранах при давлениях близких к атмосферному, и не могут быть объяснены изменением физических характеристик пористой среды (деформацией мембраны). Предполагается, что эти явления связаны со специфическим взаимодействием молекул с внутренней поверхностью пористой среды (рассеяние на шероховатостях внутренней поверхности пор) в режиме свободно-молекулярного течения [1—5, 7]. Анализ этих явлений кинетическими методами затруднен. Это связано с появлением сложных граничных условий. В подобных мембранах величины радиусов пор достигают значения порядка десятка нанометров. В каналах таких мембран реализуется свободно-молекулярное течение газа, взаимодействием молекула-молекула в котором можно пренебречь и рассматривать только влияние на движение молекул со стороны поверхности стенок пор. Таким образом, становится актуальным рассмотрение упрощенной модели, когда среда рассматривается как набор цилиндрических каналов с шероховатыми стенками. Численный расчет подобной системы позволит судить о возможности применения методов стохастической динамики к решению данной задачи. Рассматривалась поверхность с помощью описанной в [6] модели «перемешивающих биллиардов» (поверхность моделируется набором параболических лунок), при движении молекул в свободномолекулярном режиме с пренебрежением аккомодации. Были рассмотрены случаи, как с выполнением условия стохастичности, так и при не выполнении. По результатам численного решения задачи о течении газа в нанопористой среде с шероховатыми стенками смоделированными с помощью «перемешивающих биллиардов» видно, что в случае выполнения условия стохастичности, поток уменьшается. Это объясняется неизотропным распределением по направлениям вылета молекул с поверхности таких каналов. В случае выполнения условия стохастичности молекулы вылетают преимущественно по направлению перпендикулярному к оси канала, что соответствует аналитическому решению задачи о «перемешивающих биллиардах», в связи с чем значение потока падает. Это позволяет судить о правомерности подобного способа численного моделирования. Реальная пористая структура в случае свободномолекулярного течения, конечно, не может рассматриваться в виде подобных капилляров, в отличии от вязкого течения, где из-за преимущественного взаимодействия между молекулами влияние структуры пор можно описать параметрами пористостей и извилистостей. В свободно-молекулярном режиме данный подход теряет свою правомерность и подобная регулярность шероховатостей сомнительна. Поэтому, для приближения модели к реальной структуре, также

проводилось исследование, когда поверхность моделировалась набором параболических лунок различных по масштабам и другим геометрическим параметрам.

Таким образом в работе разработан численный подход к решению задачи течения газа в нанопористой среде с шероховатыми стенками в свободномолекулярном режиме в отсутствии аккомодации. Была показана и проанализирована стохастизация системы в зависимости от геометрических параметров канала и рассмотрено влияние шероховатостей на процессы переноса в подобных материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-08-00461-а.

Литература

1. *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Тронин В.Н., Уваров В.И.* Несимметрические эффекты гетерогенного катализа в композиционных каталитических мембранах // Междунар. науч. журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2007. № 5 (49). С. 134—139.
2. *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В., Федотов А.С., Моисеев И.И.* Природа анизотропии проницаемости и каталитической активности // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 129—135.
3. *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Тронин В.Н., Уваров В.И., Боровинская И.П.* О механизме несимметрического газопереноса в анизотропных пористых средах // Доклады академии наук. 2008. Т. 41. № 1. С. 38—40.
4. *Teplyakov V.V., Pisarev G.I., Magsumov M.I., Tsodikov M.V., Zhu W.,Kapteijn F.* Catalysis Today. 2006. 118. P. 7—11.
5. *Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Pisarev G.I., Tronin V.N., Uvarov V.I., Okunev A.Yu..* Anisotropic Gas Transfer Through The Composite Membranes. Ars Separatoria Acta 5 (2007). P. 45—54.
6. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем // М: Наука. 1984. С. 272.
7. *Лагунцов Н.И., Крюков А.В., Курчатов И.М., Тронин В.Н., Уваров В.И.* Несимметрические эффекты газопереноса в мембранах: течение разреженного газа в 3d-канале с неоднородной поверхностью. Мембраны. 2009. № 1. 41. С. 33—38.

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НАНОСТРУКТУР И МАТРИЦЫ В НАНОКОМПОЗИТАХ*

М.Н. Перельмутер
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

Рассматривается модель адгезионной прочности нанокомпозитов, содержащих нановолокна, погруженные в полимерную матрицу. Предполагается, что зона адгезионного взаимодействия нановолокна и полимерной матрицы представляет собой тонкий промежуточный слой, посредством которого внешняя нагрузка передается от матрицы к нановолокну и который обладает сопротивлением только по отношению к действию сдвиговых напряжений и имеет заданную кривую деформирования. Напряженное состояние нановолокна и полимерной матрицы определяется в предположении, что полое нановолокно цилиндрической формы погружено в безграничную полимерную матрицу и имеет прямолинейную ось, а смещения вдоль оси нановолокна при действии внешних нагрузок вдоль этого направления много больше остальных компонент смещений нановолокна и матрицы. При этих допущениях напряженное состояние нановолокна является одноосным.

Кривая деформирования промежуточного слоя аппроксимируется билинейной зависимостью с ветвями упрочнения или разупрочнения (см. рис. 1):

$$\tau_i(x) = \begin{cases} \kappa_1 u(x), & 0 < u(x) \le u_m \\ \tau_2 \pm \kappa_2 u(x), & u_m < u(x) \le u_{cr} \\ 0 & u(x) > u_{cr} \end{cases} \qquad (1)$$

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-08-00798 и программы №11 РАН

где
$$\kappa_1 = \frac{G_1}{H} = \frac{\tau_m}{u_m}, \quad \kappa_2 = \frac{G_2}{H} = \frac{|\tau_{cr} - \tau_m|}{u_{cr} - u_m}, \quad \tau_2 = u_m(\kappa_1 \mp \kappa_2), \tag{2}$$

В (2): H - толщина промежуточного слоя, G_1 — модуль сдвига промежуточного слоя при линейно-упругом деформировании $(u \le u_m)$, G_2 — модуль сдвига промежуточного слоя на участках упрочнения/разупрочнения кривой деформирования.

Изменение упругого закона деформирования происходит, если смещение оси нановолокна превышает критическую величину u_m. При дальнейшем увеличении смещений возможно отслоение нановолокна от матрицы, если смещение достигает критической величины u_{cr}.

В зависимости от значений величин τ_m и τ_{cr} можно рассматривать деформирование, сопровождающееся разупрочнением ($\tau_{cr} < \tau_m$), нижние знаки в (1—2), или упрочнением ($\tau_{cr} > \tau_m$), верхние знаки в (1—2).

Упруго-пластическому промежуточному слою между волокном и матрицей соответствует $\kappa_2 = 0$ в (2).

Система дифференциальных уравнений для определения осевых смещений нановолокна следует из уравнений равновесия при одноосном напряженном состоянии имеет вид:
$$\begin{cases} \dfrac{d^2u_1}{dx^2} - \beta_1^2 u_1 = 0, & 0 < x \le x_m \\ \dfrac{d^2u_2}{dx^2} \mp \beta_2^2 u_2 = R_2, & x_m < x \le x_{cr} \\ \dfrac{d^2u_3}{dx^2} = 0, & x_{cr} < x \le L_c \end{cases} \tag{3}$$

где
$$\beta_{1,2} = \frac{2\delta\sqrt{\mu_{1,2}}}{D}, \quad \mu_{1,2} = \frac{G_{1,2}}{E_f}\frac{D}{H}, \quad R_2 = \frac{4\tau_2\delta^2}{E_f D}, \quad \delta = \frac{D}{\sqrt{D^2 - d^2}}, \tag{4}$$

D, d — внешний и внутренний диаметры нановолокна, а параметр $\mu_{1,2}$ представляет собой относительную жесткость промежуточного слоя на различных участках кривой деформирования.

Граничные условия для системы (3) получаем в предположении, что при действии внешних нагрузок происходит отрыв нановолокна в сечении $x = 0$ на расстоянии L_c от места приложения нагрузки, заданной в виде напряжений или смещений. Свободное от нагрузки после отрыва концевое сечение нановолокна соответствует заданным напряжениям.

Решение системы дифференциальных уравнений (3) с учетом соответствующих граничных условий на концах нановолокна и дополнительных условий непрерывности и совместности в точках возможной смены закона деформирования или начала отслоения
$$\begin{cases} u_{m,cr} = u_1(x_{m,cr}) = u_2(x_{m,cr}) & (a) \\ \left.\dfrac{\partial u_1}{\partial x}\right|_{x=x_{m,cr}} = \left.\dfrac{\partial u_2}{\partial x}\right|_{x=x_{m,cr}} & (b) \end{cases} \tag{5}$$

позволяет получить распределения осевых смещений и нормальных напряжений в нановолокне и касательных напряжений в промежуточном слое между нановолокном и матрицей. В уравнениях (5) параметр x_m является координатой точки на оси нановолокна, в которой закон деформирования промежуточного слоя меняется согласно уравнению (1), а параметр x_{cr} аналогичным образом определяет положение места начала отслоения.

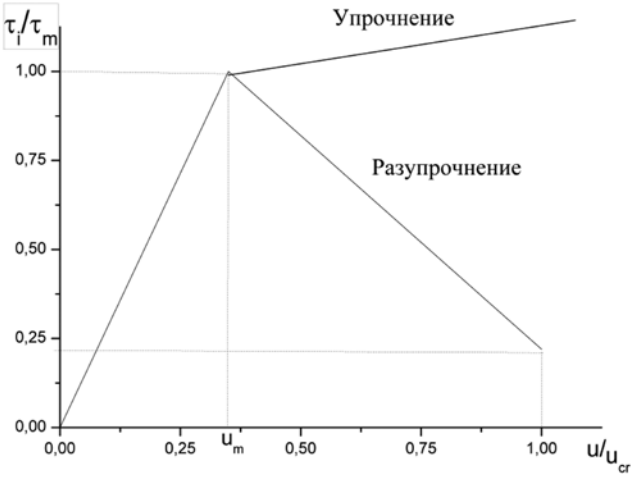


Рис. 1. Билинейная кривая деформирования промежуточного слоя

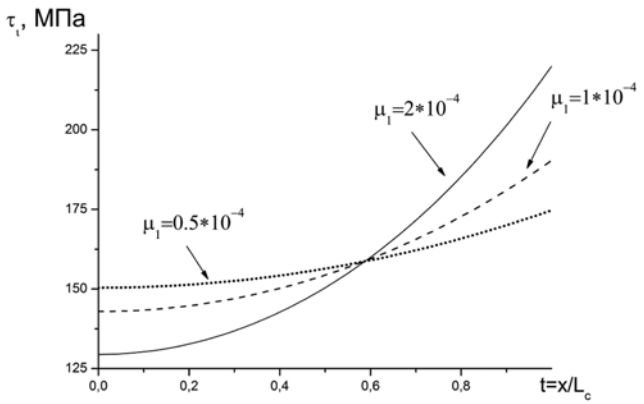


Рис. 2. Распределения сдвиговых напряжений вдоль оси нанотрубки при различных значениях относительной жесткости промежуточного слоя, μ_1

Предложенная механическая модель межфазного взаимодействия нановолокна и полимерной матрицы учитывает зависимость граничных сдвиговых напряжений (и, следовательно, адгезионных параметров) от смещений оси нановолокна, упругих свойств полимерной матрицы и нановолокна, а также толщины адгезионного слоя между матрицей и нановолокном.

На рис.2 приведены распределения сдвиговых напряжений для случая линейно-упругого промежуточного слоя при различных значениях относительной жесткости этого слоя (см. формулы (4)). Расчетные значения на рис. 2 согласуются с опубликованными результатами экспериментов, где получены предельные значения напряжений сдвига на границе нановолокна-нанотрубки для двух типов полимерной матрицы: 138 МПа — для эпоксидной смолы и 186 МПа для композита с полистироновой матрицей. Из рис. 2 также видно, что при уменьшении относительной жесткости промежуточного слоя распределение касательных напряжений стремиться к однородному.

Выполнен параметрический анализ влияния геометрических и механических параметров модели на напряженное состояние нановолокна и промежуточного слоя. Найдены асимптотические оценки для напряжений для случаев малой относительной жесткости промежуточного слоя или относительно длинного участка нановолокна. Предложенная модель может быть использована при анализе прочностных испытаний нанокомпозитов.

МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров, И.М. Ибрагимов
Московский государственный открытый университет

Информация о свойствах наноструктурных систем может быть получена в результате расчета их полной энергии. В частности, стабильные конфигурации и структура, состояние равновесия наносиситем обусловлены минимальным значением энергии. Производные полной энергии относительно координат ядер дают возможность найти частоту колебаний системы. С точки зрения наномеханики материалов, квантовомеханические расчеты энергии наносистемы имеют также большое значение, так как позволяют определить различные механические свойства, такие как структура дефектов, наличие примесей, границы зерен и т. п. Кроме этого электронные, оптические и магнитные свойства материалов также определяются равновесной конфигурацией атомной структуры.

Как известно, энергия основного состояния атомной системы, состоящей из ядер и электронов, может быть найдена из решения уравнения Шрёдингера

$$H\square\psi(r, R) = E\psi(r, R), \qquad (1)$$

где $\psi(r, R)$ и E — собственные значения волновой функции и энергии, r и R — набор координат электронов и ядер, соответственно.

Использование приближения Борна-Оппенгеймера, когда движения электронов и ядер рассматриваются раздельно, приводит к многоэлектронному уравнению Шрёдингера с гамильтонианом $H\square = T_э(r) + T_я(R) + V_{ээ}(r) + V_{яя}(r, R)$.

Таким образом путем решения уравнения (1) можно аналитическим путем рассчитать энергию системы. Однако это требует громадных вычислительных усилий даже для системы, состоящей из нескольких десятков молекул. В то же время существуют методы решения этой задачи без привлечения эмпирических параметров. Теоретической базой таких методов расчета являются метод Хартри–Фока и теория функционала плотности.

Основанные на этих методах расчеты «из первых принципов» хотя и обеспечивают надежные результаты для относительно больших систем (до 1000 атомов), для проведения таких расчетов все же требуются значительные вычислительные ресурсы. К тому же для достижения необходимой точности расчетных параметров необходимы тщательный выбор базисных функций и правильный учет коррекции электронов, вызванной применением самосогласованного поля (пренебрежение мгновенным взаимодействием электронов между собой). Поэтому большое значение среди различных методов квантовомеханического моделирования при ограниченных вычислительных ресурсах приобретают полуэмпирические подходы.

Разработан, в частности, обобщенный квантово-классический метод Кара—Парринелло, в котором классическая трактовка движения ядер, рассчитанные методами молекулярной динамики, сочетается с квантовым описанием движения электронов. При этом потенциальная энергия системы, необходимая для нахождения сил, действующих на атомы, выбирается не параметрически, а рассчитывается в процессе компьютерного моделирования. Этим методом построены модели жидких металлов и оксидов сравнительно небольших размеров.

Более широкое применение получил метод псевдопотенциалов, когда рассматривается поведение только валентных электронов и путем процедурных преобразований снижается степень осцилляций их волновых функций вблизи ядра атома. На

эмпирическом уровне значения псевдопотенциалов могут быть рассчитаны как функции взаимодействия атомов с небольшим числом параметров. Это позволяет лучше описать наноструктуру полупроводников.

Одним из представительных методов, используемых в материаловедении, является метод сильной связи (МСС). Основой этого метода является применение линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). МСС успешно развивается для исследования неорганических материалов, включая анализ взаимодействия между структурными и электронными свойствами полупроводников при наличии дефектов поверхности. Обычно МСС используют для расчета наносистем сравнительно больших размеров, хотя при этом не всегда обеспечивается достаточная точность результатов, так как для каждого конкретного случая требуется свой выбор эмпирических параметров.

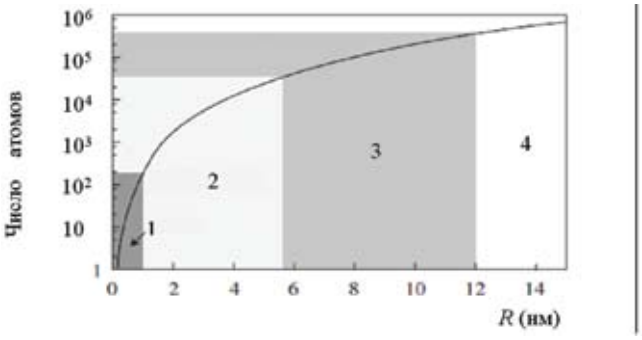


Рис. 1. Число атомов в нанокристалле кремния в зависимости от его радиуса R. *1* — расчеты «из первых принципов», *2* — метод псевдопотенциалов, *3* — метод сильной связи, *4* — методы молекулярной динамики

Из вышесказанного следует, что большие наносистемы практически невозможно просчитать на уровне вычисления волновых функций электронов, и поэтому для них применяются методы, базирующиеся на эмпирическом знании потенциалов взаимодействия атомов или ионов.

Выбор того или иного оптимального метода моделирования наноструктур часто основан на компромиссном решении между надежностью, точностью и временем расчетов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при размерах наносистем больше 12 нм и числа атомов более 10^5 решающая роль при моделировании наносистем принадлежит методам молекулярной динамики (МД). Однако для такого моделирования необходимо найти связующее звено между двумя иерархическими уровнями: атомной структурой и молекулярной динамикой.

В молекулярной динамике взаимодействующие частицы рассматривают или как материальные точки, проявляющие свои потенциальные силы только при сближениях между собой или как твердые сферы без внутренней структуры. Таким образом, предполагается, что внутреннее строение атомов и молекул не изменяется в процессе динамического моделирования. Однако каждый из атомов в пределах системы МД представляет сложный физический объект, который развиваясь во времени, может изменять свое внутреннее строение, обмениваясь энергией с окружающей средой. Более того потенциалы усредненных межатомных сил, которые используют в молекулярной динамике, определяются фактически характеристиками атомных состояний и процессов.

Значение потенциальной функции при ее разделении между атомами и молекулами может быть найдено в результате квантовомеханических расчетов. Дальнейшее использование этой потенциальной функции в рамках классического моделирования МД обеспечивает недостающую «энергетическую связь» между атомными и молекулярными уровнями. Именно энергетические показатели являются единственным звеном, способным обеспечить обмен информацией между системами МД и квантовой механикой (КМ).

В результате квантовомеханических расчетов можно определить волновую функцию и, соответственно, полную энергию системы при различном расстоянии между атомами $E(r)$, а также значения энергии свободных (невзаимодействующих) атомов E_a и E_b (при $r \to \infty$). После нахождения указанных величин можно определить энергию взаимодействия двух атомов как функцию расстояния между ними:

$$U(r) = \frac{\langle \tilde{\psi}(r) | H | \tilde{\psi}(r) \rangle}{\langle \tilde{\psi}(r) | \tilde{\psi}(r) \rangle} - E_a - E_b. \qquad (2)$$

Полученная функция (2) может быть представлена в виде гладкой кривой и использована в качестве потенциала в классическом уравнении молекулярной динамики

$$m_i \frac{\partial^2 \mathrm{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{\partial U(\mathrm{r}_i)}{\partial \mathrm{r}_i}. \qquad (3)$$

Таким образом, система уравнений (2) и (3) обеспечивает связь квантовомеханических расчетов с молекулярной динамикой, являясь определенным звеном в многомасштабном моделировании различных структурных уровней строения вещества.

КОНТИНУАЛЬНОЕ И ДИСКРЕТНО-КОНТИНУАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И СИСТЕМ С ПОКРЫТИЯМИ

К.Б. Устинов, А.В. Ченцов
Институт проблем механики им. А.Ю.Ишлинского РАН, г. Москва

Механическое поведение структуры, состоящей из жестких и мягких слоев, рассматривается путем замены реальной структуры эквивалентным однородным континуумом. Получен краткий вывод континуальных моделей, описывающих деформацию слоистой среды, и сделаны некоторые обобщения. Континуальные модели выделены в три группы: классические модели эффективной упругой среды, модели учитывающие изгиб слоев и модели, предполагающие что изгиб слоев преобладает. В качестве примера выбрана задача изгиба слоистой структуры. Результаты, полученные в рамках различных континуальных моделей, сравниваются с результатами прямого конечноэлементного моделирования, учитывающего индивидуальные слои. Для этого использован специально разработанный программный код, реализующий различные модели сплошной среды и различные типы элементов. Выполнена оценка диапазонов применимости различных континуальных моделей. Показано, что пренебрежение влиянием изгиба слоев может вести к значительным ошибкам. Для примера, рассмотрена задача о деформировании наномасштабной слоистой среды — балки из графита.

Для материала, состоящего из большого количества слоев механические свойства допустимо описывать в рамках континуального приближения. В рамках этого подхода реальная структурированная среда заменяется однородной сплошной средой, обладающей некими эффективными характеристиками. В случае идеального сцепления слоев эта однородная среда — просто анизотропная упругая. Общее решение задачи по определению эффективных упругих параметров для такой среды известно (см. Лифшиц, Розенцвейг [1]). Однако если среда допускает относительное скольжение слоев, в местах значительных градиентов напряжения может происходить изгиб. Изгиб сопровождается такими эффектами, как нарушение правила парности касательных напряжений, и, в результате, возникновением моментных напряжений. Подобная ситуация может иметь место даже в случае идеального сцепления между слоями, если одна группа слоев настолько податлива, что может рассматриваться как граница скольжения. Особенность, отличающая эти случаи от анизотропной упругости — это присутствие дополнительной степени свободы, связанной с относительным движением слоев. Различные модели, учитывающие этот эффект предлагались многими авторами, начиная с пионерской работы [2]. Авторами сделаны некоторые модификации и обобщения.

В настоящей работе, пример деформирования многослойной балки рассмотрен с целью определить диапазон параметров, для которых применимы различные модели. Континуальные модели получены в соответствии с вариационным принципом. На малом масштабе (порядка толщины слоя) вводится набор независимых кинематических переменных, таких, как перемещения, и далее приближенно описывается каким-то набором параметров. Затем, используя вариационный принцип, записывается соответствующая потенциальная энергия в терминах введенных независимых переменных. Уравнения движения (равновесия) и естественные граничные условия получаются отсюда стандартной вариационной процедурой. В классической континуальной механике в силу предположения , что существует предел энергии среды при стремлении элемента объема к нулю, пропадает влияние всех параметров независимого поля (таких, как их производная)ю

Для структурированной среды, такой, как рассматриваемая, это предположение игнорируется, и набор параметров, введенных для описания поля в элементе объема, становятся дополнительными степенями свободы модели.

Полученные различные континуальные модели разделены на три группы: классические модели эффективной упругой среды (CM), модели учитывающие изгиб слоев (универсальные модели UM) и модели, предполагающие что изгиб слоев преобладает (BM).

Разработанный конечно-элементный код реализует различные континуальные модели и различные типы элементов, а именно: 3-х точечный симплекс элемент, 6-х точечный элемент, 3-х точечный элемент с сопряженными градиентами.

Рассмотрена задача изгиба слоистой структуры. Результаты, полученные по различным континуальным моделям методом конечных элементов и упрощенным методом Ритца, сравнивались с результатами прямого конечно-элементного моделирования, учитывающими индивидуальные слои.

Для рассмотренной задачи определены диапазоны применимости трех указанных групп моделей (CM, UM, BM). Они определяются параметром, характеризующим относительную жесткость слоев. Было показано, что модели CM применимы для высоких и средних относительных жесткостей; UM применимо для любого значения жесткости мягких слоев. Результаты, полученные по различным UM моделям очень близки друг другу, и лучшую модель здесь выбрать не удается.

Результаты, полученные упрощенным методом Ритца, находятся также в хорошем согласии с конечно-элементным моделированием. Однако, прямое применения этого подхода ограничено очень простыми геометриями.

Сравнение работы различных континуальных моделей приводит к следующим выводам. Использование 3-х точечных симплекс элементов не актуально для этих моделей, т.к. это требует слишком много элементов (по сравнению с прямым моделированием)для хорошего схождения точного решения. 6-ти и 3-х точечные элементы с сопряженными градиентами дают хорошую сходимость.

Рассмотрен пример деформирования графеновой пластины. Показано, что при расчете деформаций малых пластин СМ может вести к ошибкам, и предпочтительнее использовать UM.

Рассмотренные подходы были применены к системам с покрытиями.

Отметим, что параметрическое моделирование оказывается эффективно для планирования производства электроники. Используя доступные аналитические модели можно проследить управляющие зависимости конструкционных параметров и более эффективно скорректировать параметры процесса.

Две аналитические модели предложены для описания задачи об отслоении. Первая модель рассматривает отслоившуюся часть покрытия как балку с упруго зажатыми концами. Вторая рассматривает приклеенную часть покрытия как балку на упругом основании, а отслоившуюся часть покрытия — как балку с граничными условиями, получаемыми из сплошности линии балки и ее производной. Обе модели дают одинаковый результат. В отличие от известных результатов [3], предполагающих на основе численного моделирования, что критическое напряжение отслаивания есть функция только отношения упругого модуля основания и покрытия, наши оценки показывают также зависимость критического напряжения от соотношения толщины покрытия и длины отслоения. Более того, оказалось, что для широкого диапазона параметров два соотношения определяют критическое напряжение черех единственную комбинацию этих двух параметров.

Конечно-элементный анализ был также выполнен на моделях с регулярной сеткой представляющей собой половину рассматриваемой области. Разбиение содержало 59401 узел (19600 восьмиузельных прямоугольных элементов) уменьшающихся с приближением к точке отслоения покрытия, покрытие моделировалось 20-ю рядами элементов. Ширина рабочей области выбрана в 20 раз шире полудлины отслоения и глубина составляла 100—400 раз толщину покрытия. Для каждого соотношения толщины покрытия к длине отслоения (1/20, 1/40, 1/80) и каждого соотношения упругих модулей подложки и покрытия (1/1, 1/100) проводился расчет с учетом больших деформаций, и рассчитывалась зависимость выпучивания от температуры (от которой напрямую зависели сжимающие напряжения в покрытии). Затем, для каждого набора параметров определялись напряжения отслоения. Проведенный конечно-элементный анализ подтверждает полученную аналитически зависимость критического напряжения от упругих и геометрических параметров в соответствии с предложенными моделями. Результаты этого исследования могут быть успешно применены при выборе наномасштабных параметров устройств микро- и наноэлектроники.

Работа выполнена в рамках проекта НШ-134.2008.1.

Литература

1. *Lifstiz, I.M., Rosenzweig, L.N.* On the theory of elastic properties of polycrystals // Jornal of Experimntal and Theoretical Physics. 1946. 16. №. P. 11.
2. *Sun C.-T., Achenbach J.D., Herrmann G.* Continuum theory for a laminated medium // Trans. of the ASME J. of Applied Mechanics. 1968. 35 (3). P. 467—475.
3. *Parry G., Colin J., Coupeau C., Foucher F., Cimetiure A., GrilhŭJ.* Effect of substrate compliance on the global unilateral post-buckling of coatings: AFM observation and finite element calculations // Acta materialia. 2005. 53. P. 441—447.