

УДК 539.32; 539.21

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО-СТРУКТУР И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ

© Расим Султанович Ахметханов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

mibsts@mail.ru

Аннотация. В статье рассматриваются особенности механических свойств нано-объектов и нано-структур (нано-трубки, фуллерены), методы их получения и оценки их механических свойств, включающие как экспериментальные, так и численные (математическое моделирование) методы.

Ключевые слова: нано-технологии, нано-структуры, нано-механика, нано-трубки, фуллерен, механические свойства, экспериментальные методы, моделирование свойств

MECHANICAL PROPERTIES OF NANO-STRUCTURES AND METHODS OF THEIR ASSESSMENT

Rasim Sultanovich Akhmetkhanov

IMASH of RAS, Moscow

mibsts@mail.ru

Abstract. In article features of mechanical properties of nano-objects and nanostructures (nanotubes, fullerenes), methods of their obtaining and evaluation of their mechanical properties, including both experimental and numerical (mathematical modeling) methods.

Key words: nanotechnologies, nanostructures, nano-mechanics, nanotubes, fullerenes, mechanical properties, experimental methods, modeling properties

Так сложилось, что на размерной шкале были использованы практически все размерные области в практической деятельности, кроме области нано-размеров. К концу прошлого века, в результате интенсивного развития таких наук как физика, химия, биология, материаловедение и создания сканирующих туннельных микроскопов (СТМ) исследователи перешли на нано-уровень – т.е. стали проводить свои исследования на объектах размером до 10^{-9} метра. Кроме того, стали широко использоваться и некоторые традиционные методики, особенно электронная микроскопия, рентгеновская кристаллография и ЯМР-спектроскопия (спектроскопия ядерного магнитного резонанса), которые позволяют получать информацию о структурах с атомным разрешением, что и позволило человечеству «видеть» объекты субмикронных и нано-метровых размеров. Также одним из важнейших событий в истории нано-технологии явилось открытие в середине 80-х — начале 90-х годов XX века нано-структур углерода — фуллеренов и углеродных нано-трубок (УНТ), а также открытие уже в XXI веке способа получения графена.

Особенностью нано-объектов является то, что они характеризуются малыми размерами, сложной внутренней организацией, способностью к очень плотной упаковке, сильными латеральными (боковыми) взаимодействиями, а также очень высоким отношением площади поверхности к объему.

Нано-структуры характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами. У них могут резко отличаться такие свойства, как электро- и

теплопроводность, прочность, жесткость, износостойкость, упругость и другие характеристики. Они ведут себя подобно хамелеонам. Если рассматривать их как молекулы, то они проявляют своеобразные квантовые особенности поведения; если рассматривать их как материалы, то они обнаруживают характеристики, которые не наблюдаются у более крупных (даже порядка 1 мкм) структур.

С появлением реально созданных объектов в нано-метровом диапазоне измерений возникли понятия нано-науки, нано-технологии и нано-инженерии, направленных на фундаментальные исследования свойств нано-материалов и явлений, создание нано-структур и поиск эффективных методов их использования.

Нано-технологии — это конструирование, производство и применение структур, приборов и систем, свойства которых определяются их формой и размером на нано-метровом уровне, т.е. совокупность технологических приемов, позволяющих создавать нано-объекты, использовать их, управлять ими.

Особенностью нано-технологии является их качественное отличие от традиционных дисциплин, поскольку на таких нано-метровых масштабах привычные, макроскопические технологии часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на привычных масштабах, становятся намного значительнее.

Развитие нано-технологий в современных условиях идет по трем направлениям:

- изготовление электронных схем (в том числе и объемных) с активными элементами, размерами сравнимыми с размерами молекул и атомов;
- разработка и изготовление нано-машин (механизмов и роботов размером с молекулу);
- непосредственная манипуляция атомами и молекулами и сборка в биологии, медицине, энергетике и т.д.

В настоящее время нано-материалы используют для изготовления защитных и свето-поглощающих покрытий, спортивного оборудования, транзисторов, свето-испускающих диодов, топливных элементов, лекарств и медицинской аппаратуры, материалов для упаковки продуктов питания, косметики и одежды и т.д. [1].

В силу того, что нано-технология — междисциплинарная наука, для проведения научных исследований используют те же методы, что и «классические» биология, химия, физика. Одним из относительно новых методов исследований в области нано-технологии является сканирующая зондовая микроскопия, с создания которой и началась эпоха нано-технологий. С помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) можно не только увидеть отдельные атомы, но также избирательно воздействовать на них, в частности, перемещать атомы по поверхности создаваемой структуры (объекта).

Все методы создания нано-частиц можно разделить на две большие группы — технология «снизу» и «сверху». Специалисты уже могут решать практические задачи: сконструировать нано-частицу, а затем из полученных нано-частиц создать нано-материал, или, наоборот - из макро-материалов путем дробления, диспергирования и других операций формировать различные нано-объекты.

Первая группа включает методы, позволяющие на основе нано-частиц получать нано-материалы и нано-композиты. Это в первую очередь различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и некоторые другие.

Вторая группа объединяет способы, позволяющие получать и изучать нано-частицы, но на их основе трудно создавать новые материалы. Это конденсация при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение. Учёным уже удалось создать двумерные нано-структуры на поверхности, используя различные методы, например, микро-литографии,

позволяющей получать на поверхности матриц плоские островковые объекты размером от 50 нм. Этот метод в настоящее время применяется в электронной промышленности. Также двумерные структуры можно получить методами ионного и молекулярного наплавления, которые позволяют создание реальных моно-слоёв.

На рис. 1 представлены изображения nano-структур различной конфигурации, изготовленные методом nano-литографии.

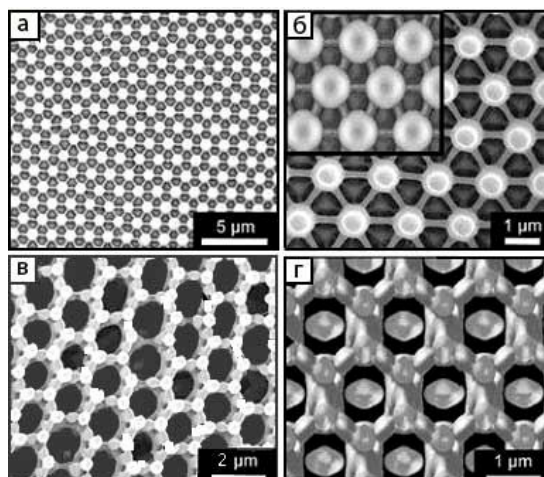


Рис. 1. Изображения nano-структур (а,в) в различном масштабе (а - б, в - г), сформированных методом nano-литографии[2]

Новейшие достижения в nano-технологиях - материалы, разработанные на основе nano-частиц с уникальными характеристиками, вытекающими из микроскопических размеров их составляющих. Основные из них приведены на рис. 2:

- Углеродные nano-трубки (УНТ) - протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной (рис. 2а) или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) (рис. 2б) или обычно заканчивающиеся полусферической головкой (nano-хорн, рис 2в).

- Фуллерены — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.

- Графен — моно-слой атомов углерода (рис. 2г).

В настоящее время, помимо углеродных, синтезированы nano-трубки и nano-стержни многих других химических элементов, например, бора, висмута, кремния, германия, их нитратов и оксидов. Однако именно углеродные nano-трубки отличаются простотой структуры и многообразием физических особенностей, что позволяет их использовать в создании каркасных структур. Углеродные каркасные структуры — это большие (а иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Главная особенность этих молекул — это их форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки.

Идеальная nano-трубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графеновой плоскости относительно оси nano-трубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность nano-трубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики.

Хиральность nano-трубок обозначается набором символов (n_1, n_1) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Nano-трубки бывают открытыми и закрытыми с одного или двух концов. У закрытых nano-трубок концы заканчиваются полусферическими «крышечками», составленными из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена. Наличие «крышечек» на концах nano-трубок позволяет рассматривать nano-трубки как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

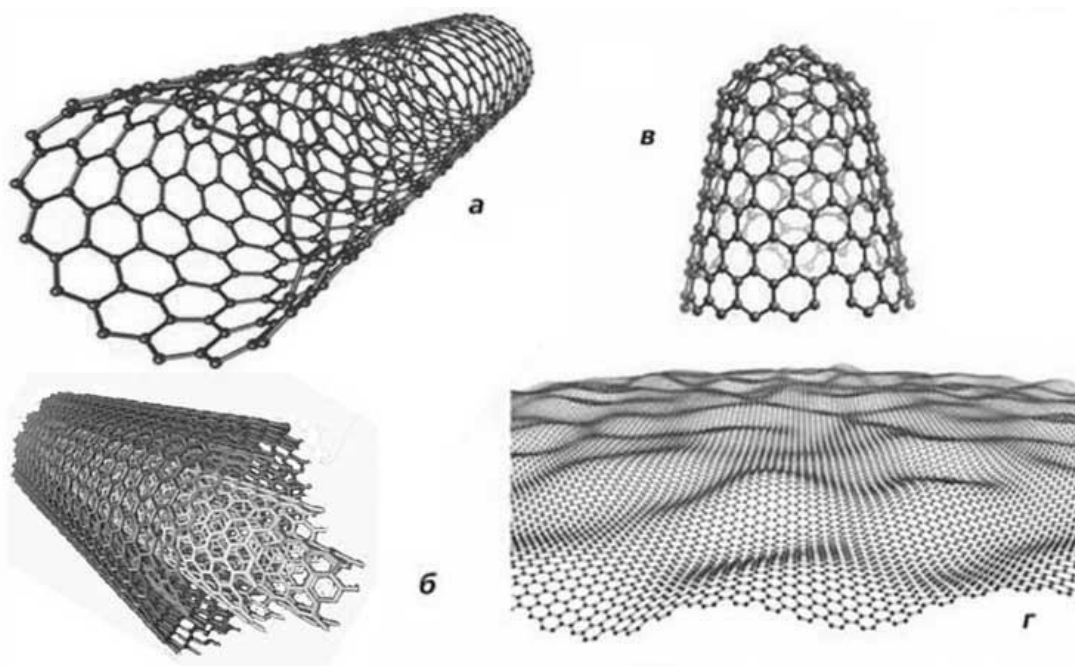


Рис. 2. Некоторые nano-структуры углерода: а – nano-трубка, б – многослойная nano-трубка, в – nano-хорн, г – графен.

Малые размеры nano-структур позволяют упаковывать их очень плотно, что дает возможность значительно повысить "информационную емкость" единицы объема. Плотная упаковка приводит к многообразию электрических и магнитных взаимодействий между смежными (а иногда и удаленными) элементами структур.

Современная тенденция к миниатюризации показала, что вещество может иметь совершенно новые свойства, если взять очень маленькую частицу этого вещества. Так, например, оказалось, что наночастицы некоторых материалов имеют очень хорошие каталитические и адсорбционные свойства. Другие материалы показывают удивительные оптические свойства, например, сверхтонкие пленки органических материалов применяют для производства солнечных батарей. Такие батареи, хоть и обладают сравнительно низкой квантовой эффективностью, зато более дешёвы и могут быть механически гибкими. Удаётся добиться взаимодействия nano-частиц с природными объектами наноразмеров — белками, нуклеиновыми кислотами и др. Тщательно очищенные наночастицы могут самовыстраиваться в определённые структуры. Такая структура содержит строго упорядоченные наночастицы и также зачастую проявляет необычные свойства.

В макромире плотность энергии магнитного поля, создаваемая электромагнитами, на много порядков превосходит технически достижимую плотность энергии электрического

поля. В микромире достижимая плотность энергии электрического поля становится соразмерной с технически достижимой плотностью энергии магнитного поля. Поэтому становится возможным создание более эффективных исполнительных механизмов на основе использования электростатических сил. Это позволяет применить нано-технологии в различных отраслях – наноэнергетика, наномедицина, наномашиностроение и т.д. Но работа микро и нано-механических устройств основанных на электростатических взаимодействиях ограничивается необходимостью их защиты от адсорбции газов, влаги и пыли - сильные электрические поля в данных устройствах притягивают частицы из окружающей среды и это нарушает работоспособность устройств.

Изучение нано-структур знаменует новый этап в развитии физики и биологии. Важную роль в нано-технологии имеет и нано-механика, которая решает задачи прочности, динамики (в том числе аэродинамики и гидродинамики), трения при использовании нано-объектов и т.д.

Нано-механика – научное направление, рассматривающее закономерности формирования механических и прочностных свойств материалов различной природы с учетом их атомно-молекулярного строения, наноструктуры, физико-механических свойств поверхности составляющих компонентов и их взаимодействий на масштабах менее чем 100 нанометров. При этом используется теоретический аппарат (фрактальный анализ и мультифрактальный формализм для параметризации структуры и оценки свойств), вычислительный аппарат (квантово-химическое, квантово-механическое, молекулярно-динамическое моделирование и экспериментальная техника - зондовая микроскопия - атомно-силовая, тунельно-сканирующая, динамическая силовая и др.).

Объем нано-элементов в миллиард раз меньше типичного объема микроэлементов, что открывает значительные технологические возможности создания практически бездефектных нано-структур. В результате уменьшения количества дефектов:

- многократно повышается прочность нано-структур;
- уменьшаются величины минимально допустимых радиусов изгибов;
- уменьшаются внутренние напряжения, возникающие из-за применения материалов с различными периодами решетки и коэффициентами термического расширения.

Поэтому нано-структуры могут обеспечить работу в режиме еще больших механических удельных нагрузок ускорений, чем допустимо для микроприборов, что открывает возможности создания механизмов, работающих в большем диапазоне температур, давлений и повышенного быстродействия.

Основными конструктивными элементами, применяемыми в микро-системах, являются резонаторы, актюаторы, нано-весы, нано-пинцеты, нано-подшипники и другие элементы.

Многие характеристики нано-материалов еще недостаточно полно изучены (например, упругие свойства, прочность, влияние структуры на свойства) в силу трудностей в проведении экспериментов и из-за неприменимости общих аналитических подходов сплошной среды. Однако уже известно большое количество экспериментальных работ и развиты методы численного моделирования. Но не все методы моделирования одинаково применимы ко всем видам нано-материалов.

Прогресс в нано-технологии стимулировался развитием экспериментальных методов исследований, наиболее информативными из которых являются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Исследования свойств поверхности с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) проводятся на воздухе при атмосферном давлении, в вакууме и даже в жидкости. Различные СЗМ методики позволяют изучать как проводящие, так и не проводящие объекты. Кроме того, СЗМ поддерживает

совмещение с другими методами исследования, например с классической оптической микроскопией и спектральными методами.

С помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) можно не только увидеть отдельные атомы, но также избирательно воздействовать на них, в частности, перемещать атомы по поверхности нано-структуры [3].

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) – таково общее название такого типа устройств – используются сегодня в широком диапазоне дисциплин, включающем как фундаментальную науку о поверхности, так и традиционный анализ шероховатости поверхности. Не менее эффективно применение СЗМ-технологий для построения трехмерных изображений – от атомов до микронных образований на поверхности биологических объектов.

Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) может измерять такие физические свойства, как, например, проводимость поверхности, распределение статических зарядов, магнитных полей и модуля упругости, свойства смазочных пленок и др. Современные приложения СЗМ весьма разнообразны (см. рис. 3).

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – первый из семейства зондовых микроскопов – был изобретен в 1981. Это достаточно простой и весьма эффективный способ исследования поверхности с пространственным разрешением вплоть до атомарного. Настоящее признание данная методика получила после визуализации атомарной структуры ряда материалов и, в частности, реконструированной поверхности кремния.

Вслед за туннельным микроскопом, в течение короткого времени были созданы атомно-силовой микроскоп (АСМ), магнитно-силовой микроскоп (МСМ), электро-силовой микроскоп (ЭСМ) и многие другие.

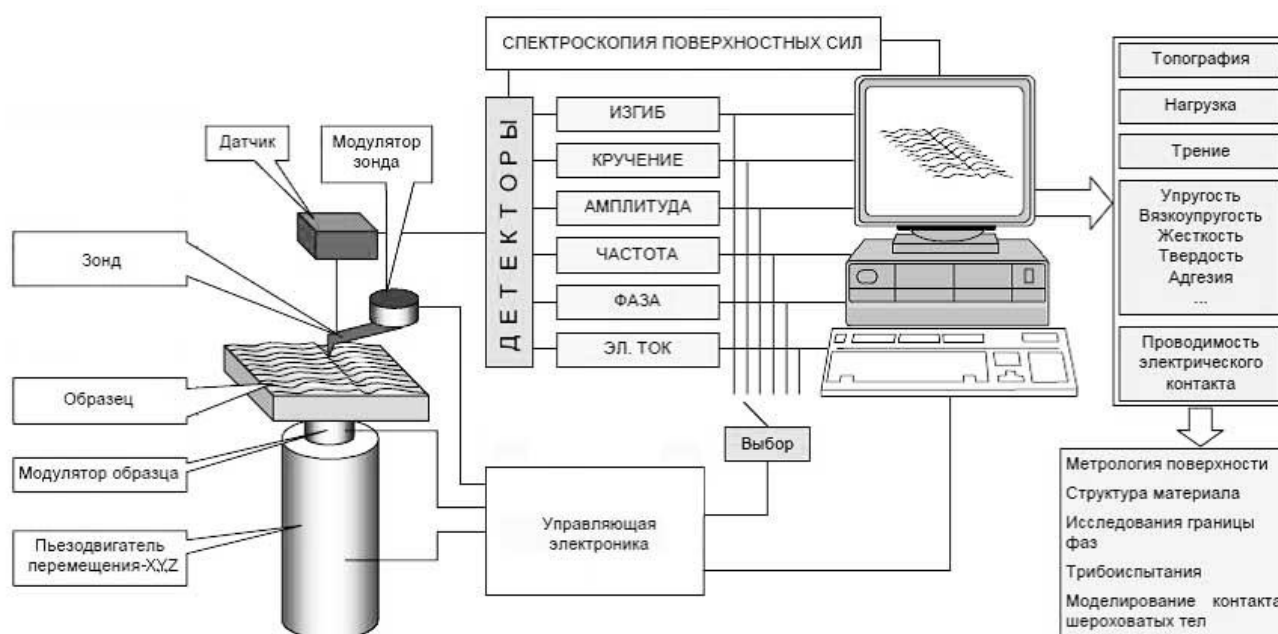


Рис. 3. Обобщенная структура СЗМ [3]

Методы микроскопии поверхностных свойств используют возможность отслеживания и регистрации амплитуды и частоты колебаний зонда (измерительной консоли) в процессе сканирования. Устройства, реализующие такие методики, представляют собой атомный силовой микроскоп (АСМ), в конструкции которого предусмотрена возможность

модуляции вынужденных колебаний в зонде или образце. Эти методы обычно позволяют одновременно с получением изображений топографии также регистрировать изменения механических свойств поверхности образца.

Метод измерения собственных частот, основанный на использовании АСМ, имеет свои ограничения и недостатки, которые обусловлены различием между тем, что в принципе можно измерить этим методом, и тем, что можно реально измерить на современном оборудовании. При использовании этого способа возникают две задачи, лежащие на стыке механики и экспериментальной физики:

- первая задача - это определение упругих модулей нано-объектов по частотам системы нано-объект – кантилевер (кронштейн, консоль) .
- вторая задача - это разработка условий эксперимента, при котором из спектра системы нано-объект - кантилевер можно выделить собственные частоты нано-объекта.

Особую трудность представляет экспериментальное определение изгибной жесткости нано-размерных оболочек. Это связано с тем, что при произвольном деформировании таких нано-объектов, как нано-трубки и фуллерены, материал работает и на изгиб, и на растяжение одновременно. Поэтому все величины, которые могут быть непосредственно измерены (например, собственные частоты), будут зависеть сложным образом и от изгибной жесткости, и от жесткости на растяжение.

Также в экспериментах используется латерально-силовой микроскоп (ЛСМ) – это контактный АСМ, отображающий латеральные (т.е. боковые) отклонения измерительной консоли (закручивание), которые возникают в ней в плоскости параллельной поверхности образца. С помощью ЛСМ возможна визуализация изменений величины поверхностного трения, являющихся результатом не однородности материала поверхности, а также для получения контрастных изображений любых поверхностей.

С созданием ЛСМ связано возникновение и такой области исследований, как нанотрибология: эта технология предоставляет исключительную возможность исследовать процессы трения и изнашивания на молекулярном уровне при взаимодействии как отдельных выступов микрорельефа, так и отдельных атомов или молекул.

Необходимо отметить, что в настоящее время никакая технология СЗМ не может позволить определить тип атома или молекулы при отсутствии другой информации. Тем не менее, с помощью СЗМ можно проводить ограниченную идентификацию материалов. Кроме того, сегодня реальностью является картографирование жесткости и вязкости поверхностей с использованием модуляционных силовых методов. С помощью ЛСМ можно также попытаться идентифицировать материалы, основываясь на различиях в их фрикционных свойствах. Например, сила трения острия сканирующей иглы по полимерной матрице и материалу заключенного в ней наполнителя будет различной [4].

Рассмотрим основные механические свойства нано-структур. В настоящее время имеются достаточно надежные количественные данные о механических свойствах однослойных нано-трубок. Одним из эффективных способов оценки прочностных характеристик материала является испытание на внешнюю нагрузку в виде деформации различного рода: растяжение, сжатие и изгиб [5].

Результаты многочисленных экспериментов показывают, что величина модуля Юнга однослойной УНТ превышает рекордное значение 1 ТПа. Столь высокая упругость нано-трубок в сочетании с их гибкостью, относительно низким удельным весом и химической стабильностью заставляет относиться к данному объекту как к основе будущих материалов, обладающих уникальными механическими свойствами. Кроме этого, нано-трубки не разрушаются, а обратимо складываются при изгибе. Как показали эксперименты, при изгибе однослойной нано-трубки на 180° ее поперечное сечение становится овальным.

Возникающее при этом механическое напряжение стремится вернуть трубку в исходное состояние.

Нано-трубкам присуще удачное сочетание высокой прочности с высокой упругостью. Эти их качества уже сейчас используются в атомных силовых микроскопах (АСМ), использующих в качестве надежного наконечника многослойную нано-трубку.

На рис. 4 приведен пример изменения напряжений при деформации нано-структуры при растяжении, который показывает наличие на графике двух зон с различными значениями модуля упругости и зоны пластичности. Первая области соответствует упругой деформации, вторая пластичности, а третья упрочнению материала.

Под действием силы на нано-структуру происходит не столько ее непосредственное растяжение, сколько более сложное изменение положения атомов друг относительно друга в структуре объекта. При уменьшении размера частиц доля атомов, расположенных на их поверхности, и их вклад в свойства объекта становятся существенными и растут с дальнейшим уменьшением размеров.

На рис. 5 приведен другой пример - сжатие нано-структуры биологического материала [6] по трем главным осям. Значения напряжений σ сильно зависят от направления приложения нагрузки к данной структуре. На графиках показано влияние микроструктуры материала (сухой и влажной) на деформационные свойства - анизотропию механических свойств при различных направлениях нагружений сжатия в нормальном и в поперечном направлении. Поперечное нагружение характеризуется наличием зоны пластической деформации. А наличие влаги в структуре материала уменьшает его упругие свойства.

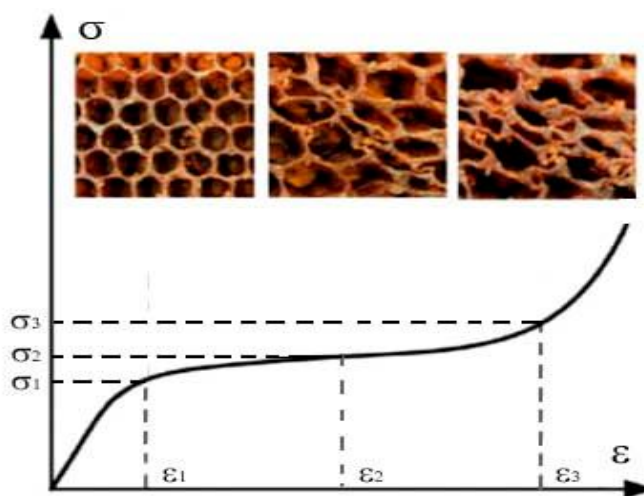


Рис.4. График изменения напряжений в материале при деформации[6]

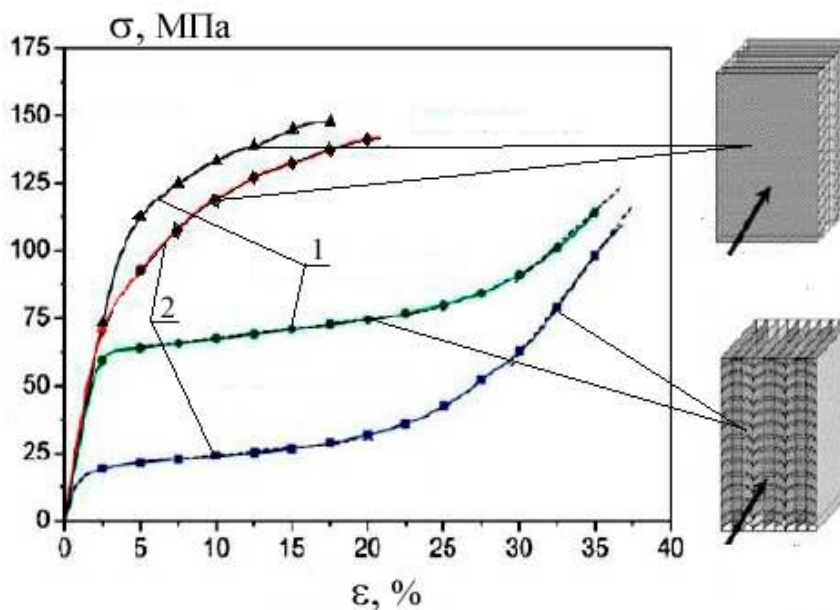


Рис. 5. Механические свойства nano-структуры – зависимость главных напряжений σ от деформации ε при сжатии: 1 – сухое состояние материала, 2 - влажное состояние материала [6]

В настоящее время изучению деформации графеновых nano-лент посвящено множество работ. Среди видов деформирующей нагрузки часто используются растяжение и сжатие графенового слоя. Подвергая атомную структуру графена внешнему воздействию, можно оценить прочностные свойства материала, а также посмотреть, как меняется его электронная структура. Например, в работе [7] представлены результаты измерения механических свойств графена методом nano-индентирования. Для обеспечения одинаковых напряжений во время nano-индентирования, исследовались графеновые пленки с шириной 1,5-4 мкм и длиной 0,8-1,2 мкм. Эксперимент был осуществлен с помощью сканирующей электронной микроскопии. Наконечник иглы, был изготовлен с помощью сфокусированного ионного излучения из алмазов Берковича. Прикладываемая в центре игла вызывает деформацию растяжения графеновой ленты, а полученная нагрузка и прогиб фиксируются в процессе эксперимента. В данном эксперименте получили значение модуля Юнга равной величине 1,093 ТПа.

Еще один эксперимент осуществили авторы работы [8], которые исследовали упругие свойства графеновых листов разной толщины при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ). Упругие свойства графеновых пленок были исследованы также с помощью nano-индентирования центра каждого листа иглой атомно-силового микроскопа. Графеновый лист прогибался с постоянной скоростью вплоть до определенного значения, затем нагрузку убрали и наблюдали за тем, как графен возвращается в обратное положение. В другом исследовании графен вновь нагружали с постоянной скоростью, но уже вплоть до разрыва. Оказалось, что графеновый лист способен выдерживать нагрузку до 42 Нм, что соответствует 130 ГПа, а значение модуля Юнга оказалось равным 1,04 ТПа.

Большинство экспериментов подтверждают теоретическое значение модуля Юнга – около 1 ТПа.

Физические свойства nano-трубок представлены в таблице 1[9]. В работе [10] приводятся значения модуля упругости E УНТ (см. таблицу 2).

Физические свойства нано-трубок

Физическая величина	Значение
Модуль упругости Юнга	1.0-1.4 ТПа (для сравнения: 200 ГПа для высокопрочной стали)
Предел прочности на разрыв	30-100 ГПа (для сравнения: 1-2 ГПа для высокопрочной стали)
Теплопроводность вдоль нано-трубки	~ 6600 Вт/(м·К) (в два раза больше, чем у алмаза)
Электрическая проводимость: у нано-трубок металлического типа	$3 \cdot 10^{-6}$ 1/(Ом·см) при 300 К 10^{-4} 1/(Ом·см) при 300 К (волокна с наибольшей электропроводностью, известные в настоящее время)
Максимальная плотность тока, пропускаемая без разрушения	10^6 - 10^9 А/см ²

Для реальных экспериментов на нано-структурных нано- и микро-масштабных объектах требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. Схемы проведения экспериментов часто уникальны. Поэтому, хотя количество выполненных лабораторных экспериментов и велико, они еще не отличаются многообразием. Отсутствуют стандартизованные схемы механических испытаний нано-структурных нано- и микро-масштабных объектов. Отсутствует метрологическое обеспечение таких испытаний. В этих условиях особую роль приобретает аналитико-численное моделирование механического поведения (механических свойств), в том числе механических испытаний, нано-структурных нано- и микро-масштабных объектов.

Теоретические работы и эксперименты на единичных нано-трубках подтвердили, что нано-трубки являются одним из наиболее жестких материалов. Ковалентная связь углерод-углерод одна из самых сильных в природе, а регулярная структура из таких связей, располагающихся вдоль оси нано-трубки, должна быть чрезвычайно прочным материалом. Согласно теоретическим оценкам, модуль Юнга однослойных нано-трубок достигает 1 ТПа, что соответствует тому же для графита в направлении базовых плоскостей. Для многослойных нано-трубок на жесткость влияет относительное скольжение графеновых цилиндров. Разрыву трубки соответствовало взаимное скольжение слоев и разрыв отдельных цилиндров.

Следует отметить, что определение модуля Юнга однослойных нано-трубок весьма условно в силу интерпретации однослойной атомной системы. Так в ходе эксперимента для эквивалентной континуальной модели нано-трубки одинаково могут использоваться как представление трубки в виде сплошного стержня, так и в виде полый цилиндрической оболочки.

Таблица 2

Экспериментальное значение модуля упругости УНТ

№	E , ТПа	Объект	Метод измерения	Примечания
1	$1,3 \pm 0,45$	Однослойные УНТ	Частота	
2	$0,81 \pm 0,41$	Многослойные УНТ, синтезированные электродуговым методом	Упругая деформация	

3	0.027	Многослойные УНТ, синтезированные методом CVD	Упругая деформация	Сильно разупорядоченная структура
4	1.8 ±0,9	Многослойные УНТ	Тепловые колебания	300 К < T < 1100 К; отмечена тенденция роста <i>E</i>
5	1,28 ±0,59	Многослойные УНТ диаметром 26-76 нм.	Частота колебаний	
6	1-1,2	Многослойные УНТ		
7	0,45 ±0,23	Жгуты длиной 2 мм и диаметром 10 мкм, содержащие многослойные УНТ с внутренним диаметром 12 нм и внешним диаметром 30 нм	Прямое измерение	
8	3,5	Многослойные УНТ диаметром 10-100 нм	Обработка результатов измерений изгибной деформации	Отмечена тенденция роста <i>E</i> с увеличением степени кристалличности УНТ.
9	1,23 ±0,09	Многослойные УНТ с внутренним диаметром 3,2 нм и внешним диаметром 14,3 нм, выращенные методом CVD		

Проведение компьютерных численных экспериментов в исследовании особенностей атомной структуры нано-объектов, как известно, является достойной заменой дорогостоящим натурным исследованиям. Они позволяют не только находить энергетически оптимальные нано-структуры, но и исследовать закономерности их взаимодействия друг с другом, что приводит сначала к теоретическому, а затем и к практическому обнаружению новых материалов.

Теоретические разработки в области описания механических свойств нано-материалов и методов их моделирования разнообразны и активно ведутся отечественными и зарубежными группами ученых. Эти работы составляют базу для проведения численного моделирования процессов деформирования нано-материалов, что позволяет ставить практически любые эксперименты на уровне атомов, то есть учитывать неоднородность материала на нано-масштабе. В этом случае теоретическое и численное моделирование становятся альтернативным методом исследования, который позволяет решать новые задачи и проводить численные эксперименты, опережая реальные эксперименты и восполняя пробелы в экспериментах.

На рис. 6 приведены методы исследований материалов на разных масштабах. В основном для нано-структур используются методы квантовой механики, молекулярной динамики метод Монте-Карло[11].

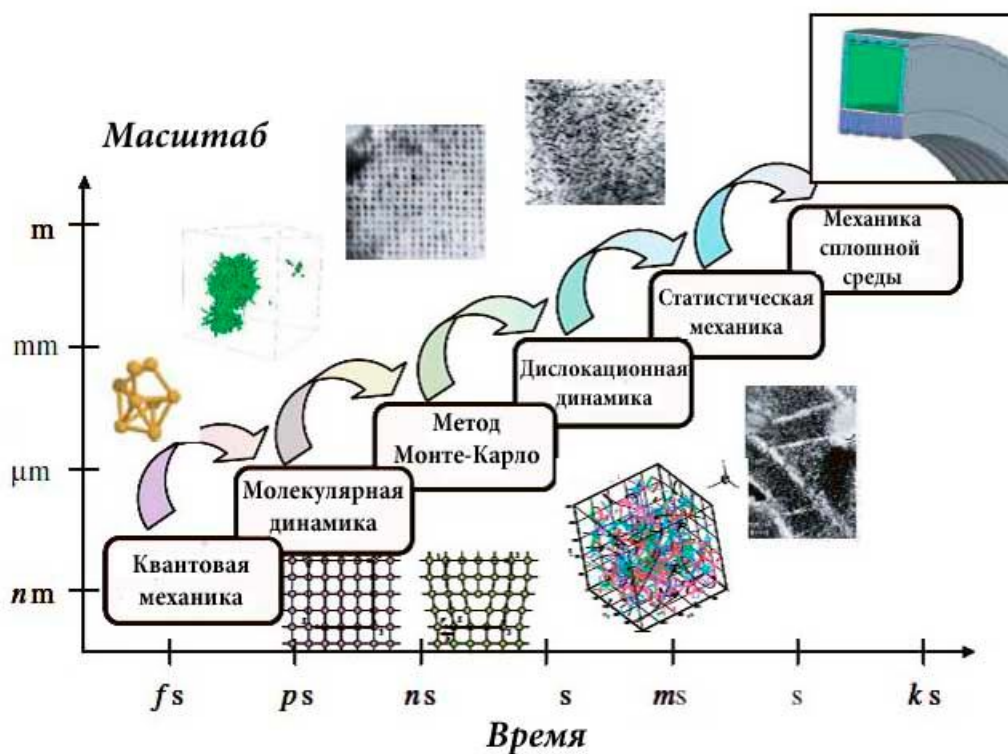


Рис. 6. Методы исследований [11]

Считается, что механика сплошных сред не применима к атомному или нанометровому масштабу, тем не менее, есть небольшая группа исследований нано-трубок с использованием методов механики сплошных сред. Так, например, в некоторых работах проведены исследования применимости континуальной балочной теории к описанию деформирования углеродных нано-трубок. При этом выделены области геометрических параметров нано-трубок, в которых возможно их моделирование оболочками или стержнями. В других исследованиях углеродные нано-трубки моделируются либо как цилиндрическая оболочка или стержневая система [11]. При этом для гексагональной плоскости нано-структуры характерным элементом является четверка атомов. Все степени свободы в этой системе дают отдельные вклады в энергию деформации: 1 - растяжение, 2 - изменение угла, 3 - не связанные взаимодействия, 4 - выход из плоскости, сопровождающийся кручением. С учетом энергетических вкладов полная колебательная потенциальная энергия нано-материалов складывается из пяти сумм [12]:

$$E = \sum E^p + \sum E^\theta + \sum E^{\text{tor}} + \sum E^\omega + \sum E^{\text{vdw}},$$

где E^p – энергия растяжения связи, E^θ – энергия изменения угла между соседними связями, E^{tor} – энергия выхода связей из плоскости, сопровождающегося их кручением, E^ω – энергия изгиба плоскости, за счет изменения π -электронной плотности, E^{vdw} – энергия не ковалентных взаимодействий.

Для моделирования нано-трубок в большинстве случаев существенными являются лишь первые две степени свободы. Третья сумма – энергия кручения, достаточно мала, чтобы ею можно было пренебречь. Сумма E^ω становится существенной лишь в задачах с большими изгибными деформациями.

При переходе от дискретной атомной модели к стержневой модели учитываются все существенные парные взаимодействия в структуре и заменяются эквивалентными стержнями. В этом случае энергия растяжения ковалентной связи E^P равна энергии деформации стержня, соединяющего пару атомов:

$$E^P = K^P (\rho - P)^2 .$$

Здесь P - начальное, а ρ - деформированное межатомное расстояние.

Коэффициент K^P для выбранных атомов получают измерением изменения энергии системы из двух атомов, выведенной из равновесного состояния. Величина K^P зависит от выбранного силового поля и формы расчетного потенциала.

Энергия изменения угла между соседними связями атома E^θ является характеристикой атома – за счет валентности и гибридизации, и типов его двух соседей, поэтому зависит от изменения угла, с учетом взаимодействия соседей:

$$E^\theta = K^\theta (\theta - \Theta)^2 .$$

Здесь Θ – начальное, а θ – деформированное значение угла.

Известны также работы по моделированию прочностных свойств углеродных структур:

- квантово-механического моделирования, представляющие метод количественной оценки прочности межфазного (пограничного) слоя в гетерогенной композитной среде;
- моделирование кластеров и полимеров как мезоскопических композитных систем;
- молекулярно-динамическое исследование деформирования нано-структур и расчет их термодинамических свойств;
- решение задач динамического деформирования и выпучивания нано-структур, основанные на решении нелинейных уравнений молекулярной механики.

Существует множество различных методов, позволяющих численно рассчитывать энергию многоатомных структур. Они разделяются на четыре класса: методы *ab initio*, методы функционала плотности, полуэмпирические и эмпирические методы. Методы *ab initio* — это методы квантовой химии, не включающие параметры, полученные опытным путем. Эти методы позволяют исследовать систему с помощью многоэлектронной волновой функции. При описании электронной подсистемы метод функционала плотности заменяет многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью.

Полуэмпирические методы, также относящиеся к методам квантовой химии, учитывают параметры, взятые из эксперимента.

Эмпирические методы расчета полной энергии структуры основаны на уравнениях классической механики и включают большое количество экспериментальных параметров. К таким методам относится, например, метод молекулярной механики.

Метод молекулярной механики (метод атом-атомных потенциальных функций) позволяет находить геометрические характеристики и энергии многоатомных систем. Движение каждого атома описывается классическим уравнением Ньютона. В рамках метода молекулярной механики полная энергия исследуемой структуры представляет собой сумму энергетических термов: энергия химического взаимодействия, энергия валентных углов, энергия торсионного взаимодействия, энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия, энергия электростатического взаимодействия. В основе метода молекулярной механики лежит следующая математическая модель: атомы представляются в виде шаров, связанных между собой пружинами или стержнями. Энергии длин связей и валентных углов описываются законом Гука. В связи с этим можно определять деформационные,

прочностные свойства и сопротивления разрушению нано-структурных и нано-масштабных объектов.

Метод молекулярной механики относится к расчетному эмпирическому методу в связи с тем, что энергетические термы, являющиеся составляющими полной энергии, находятся с помощью весовых коэффициентов. Эти весовые коэффициенты берутся из эксперимента или подбираются на основе экспериментальных данных. Энергия может рассчитываться как функция длины химической связи между атомами, угла поворота вокруг связи относительно положения равновесия и т. д. Эмпирический метод позволяет рассчитывать молекулы, состоящие из числа атомов более 1000, но не обладает достаточной точностью расчета атомной структуры. Данный метод позволяет исследовать эволюцию системы во времени, а, следовательно, и с заданной скоростью, процессы разрушения или пластичности, но с его помощью нельзя построить электронный спектр, на основе которого анализируются электронные свойства структуры.

Особо следует отметить крупнозернистое моделирование атомистической структуры. Суть крупнозернистого моделирования заключается в упрощении атомистической модели макромолекул и квази макромолекул путем объединения групп атомов в эффективные виртуальные укрупненные атомы, взаимодействие между которыми может быть описано с помощью полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических методов, а также метода атом-атомных потенциалов. Крупнозернистое молекулярное моделирование используется в изучении структуры, механических свойств отдельных нано-объектов и их комплексов [13].

Основным методом моделирования поведения атомных систем является метод молекулярной динамики. В этом методе вычисление значений координат и скоростей проводится с помощью алгоритмов интегрирования уравнений движения с заданными условиями, основанных на схеме Верле. Определяющими при этом являются набор потенциалов взаимодействия и их параметры, зависящие от типа взаимодействующих атомов. Силы притяжения и отталкивания, действующие для каждой пары атомов, зависят от относительных атомных положений, и описываются выбранным силовым полем. Эти силы дают вклад в полную колебательную потенциальную энергию молекулярной системы, которая равна энергии деформации макроскопического тела эквивалентной геометрии.

Отдельное развитие получили квантовые методы молекулярной динамики, в которых вводятся различные эффективные потенциалы. К этим методам относятся:

- метод функционала плотности;
- метод и теория псевдо-потенциала;
- метод итерационной диагонализации;
- метод супер-ячейки.

Экспериментальные и расчетные методы могут применяться совместно при комплексных исследованиях механических свойств нано-структур. Одним из удачных примеров численного расчета упругих характеристик однослойных УНТ может служить работа, указанная в публикации [10], в основу которой была положена эмпирическая модель силовых постоянных. Согласно этой модели взаимодействия атомов аппроксимируется суммой парных потенциалов гармонического типа. Силовые постоянные определяются эмпирически из условия согласования расчетных и экспериментальных значений упругих констант и фононных частот. Результаты расчета по эмпирической модели силовых постоянных для однослойных УНТ приведены в табл. 3. Здесь (n_1, n_2) - индексы хиральности нано-трубки, R - ее радиус, B - объемный модуль упругости, E - модуль Юнга, M - модуль сдвиговой деформации (кручения относительно оси нано-

трубки), ν — коэффициент Пуассона. Как видно, расчетные значения модулей упругости УНТ весьма слабо чувствительны к ее геометрическим параметрам (диаметр и хиральность), Погрешность расчетов связана с неопределенностью значения толщины стенки нано-трубки и оценивается величиной порядка нескольких процентов[10].

Таблица 3[10]

Параметры однослойной УНТ различной структуры, рассчитанные на основе эмпирической модели

(n_1, n_2)	R , нм	B , ТПа	E , ТПа	M , ТПа	ν
(5,5)	0,34	0,191	0,971	0,436	0,280
(9, 1)	0,37	0,191	0,974	0,465	0,280
(10,0)	0,39	0,190	0,975	0,451	0,280
(10, 10)	0,68	0,191	0,972	0,457	0,278
(50, 50)	3,39	0,192	0,972	0,458	0,277
(100, 100)	6,78	0,192	0,972	0,462	0,277
(200, 200)	13,5	0,192	0,972	0,478	0,277
Графит, вдоль гексагональной плоскости		0,0083	1,02	0,44	0,16
Графит, перпендикулярно гексагональной плоскости		0,0083	0,0365	0,004	0.012
Алмаз, вдоль кубической оси		0,442	1,063	0,5758	0,10415

Таким образом, нано-структуры, произведенные из атомно-молекулярных элементов и характеризующиеся высокими механическими свойствами, становятся основой для реализации нано-технологий в различных отраслях – медицине, биологии, пищевой и электронной промышленности, робототехнике и т.д. А применение нано-структур базируется на экспериментальных, теоретических и численно-экспериментальных методах исследования их механических свойств.

Список литературы

1. <http://nanonewsnet.ru/blog/nikst/nanotekhnologii-v-mashinostroenii-sostoyanie-problemy-i-perspektivy>
2. <http://nano-edu/ulsu/ru/w/index.php>, <http://mgup.ru/press/news/id/859>
3. http://experimentalphysics.professorjournal.ru/c/document_library/get_file?p_1_id=1029160&folderId=3657291&name=DLFE-41805
4. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор)// Материалы, технологии, инструменты, №3, 1997. - С. 78–89.
5. Матвиенко Ю.Г. Деформирование и разрушение нано-материалов на микро- и наномасштабных структурных уровнях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Том 73. №1. 2007. – С. 83-90.
6. Qiang Chen, Nano-mechanics of Hierarchical Cellular Solids, Dottorato di Ricerca in Ingegneria delle Strutture Politecnico di Torino, Italia, 2011. – 115 p.

7. Huang M, Pascal T.A., Kim H, Goddard W.A., Greer J.R. Electronic -mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations // Nano Lett, 11 (3), 2011. – P. 1241–1246
8. Lee C., Wei X., Li Q., Carpick R., Kysar J., Hone Elastic and frictional properties of grapheme // Phys. Status Solidi B, 246, P. 2562–2567(2009)
9. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Глущенко Г.А., Осипова И.В. Нано-материалы и нанотехнологии, Конспект лекций. - Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2007. - 119 с.
10. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нано-структур и материалов на их основе// Успехи физических наук, №3, Том 177, 2007. - С, 233
11. Nars M. Gnioniem, Esteban P. Busso , Nicholas Kioussis, Hancen Huang, Multiscale modelling of nano-mechanics and micromechanics: an overview/ Philosophical Magazine, 1 Nov 1- Dec 2003, Vol, 83, Nos, 31-34, - P. 3475-3528
12. Ченцов А.В. Разработка дискретно-континуальных моделей деформирования и разрушения нано-материалов/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Москва, 2008. – 120 с.
13. Глухова О.Е., Кириллова И.В., Салий И.Н. и др. Теоретические методы исследования нано-структур. Математическое моделирование. Вестник СамГУ — Естественнонаучная серия, № 9(100), 2012. – С. 106-117