

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОСТРОЕНИЯ ОТКРЫТОЙ БД ПО СВОЙСТВАМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Фокин Л.Р.  
ОИВТ РАН, Москва, Россия, [vz1941@mail.ru](mailto:vz1941@mail.ru)

Масштабный фронт работ по созданию и исследованию наноразмерных объектов, таких как кластеры, фуллерены, пленки, нанокристаллы и многие другие делает крайне актуальным создание общедоступных БД, содержащих отобранные и рекомендованные экспертами данные по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. В отличие от многочисленных БД по свойствам традиционных веществ и материалов, здесь приходится в самой структуре данных отобразить специфику объектов: (1) промежуточное положение между молекулой и макроскопическим веществом; (2) сложность идентификации по комплексу данных об атомно-молекулярном составе, структурным и геометрическим параметрам, условиям приготовления, влиянию внешней среды и проч.; (3) зависимость номенклатуры свойств и характеристик от разновидности наноразмерных объектов; (4) изменчивость структуры данных, проявляемой в различиях объема и типа данных, в появлении новых и/или утрате смысла прежних характеристик, в изменении правил идентификации вещества и т.п.

Ключевым требованием к информационным системам по свойствам наноструктур является их способность поддерживать, так называемые, полуструктурированные данные (ПСД) [1, 2]. При всем многообразии ПСД, каковыми являются данные по свойствам наноструктур, они обладают следующими особенностями: (1) нерегулярность логической структуры (неполнота одних элементов при дополнительной информации в других, различия в структурировании в зависимости от контекста и т.п.); (2) эклектичность типов данных (числа, тексты, рисунки и т.п.); (3) эволюция схемы описания данных совместно с обновлением данных; (4) структура может быть неявной – требуются вычисления, чтобы ее выделить и перевести в логическое представление данных; (5) масштаб и сложность схемы описания ПСД (в отличие от обычных БД, где схема много меньше самих данных); (6) равнозначность для пользователя схемы описания данных и самих данных. При разработке БД главная особенность структуры и схемы описания состоит в том, что она не может быть предугадана, то есть, априорная схема всегда заменяется апостериорной.

Применительно к наноразмерным объектам можно выделить две фундаментальные причины нерегулярности логической структуры данных: (1) различия свойств и номенклатуры характеристик в зависимости от вида объектов; (2) интеграция данных из разных систем, даже если в исходных источниках они имели жесткую структуру.

Перечень изученных наноструктур весьма широк, включая индивидуальные нанокластеры, нанокристаллы, нанотрубки и проволоки, и многочисленные построенные из них структуры, таблица 1.

Таблица 1. Типология наноструктур [3].

Объект	Размер	Исходный материал
Кластеры Нанокристаллы Квантовые «точки»	Радиус 1-10 нм	Диэлектрики, металлы, полупроводники, магнитные материалы
Нанобиоматериалы	Радиус 5-10 нм	Мембранные протеины
Нанопроволоки	Диаметр 1-100 нм	металлы, полупроводники, оксиды, сульфиды, нитриды
Нанотрубки	Диаметр 1-100 нм	Углерод, слоистые халькогениды
Нанобиостержни	Диаметр 5 нм	ДНК
2-мерные структуры	Площадь несколько нм <sup>2</sup> -мкм <sup>2</sup>	Металлы, полупроводники, магнитные материалы
Поверхности и тонкие пленки	Толщина 1-1000 нм	Диэлектрики, полупроводники, металлы, ДНК
3-мерные сверх-решетки	Радиус несколько нм	Металлы, полупроводники, магнитные материалы

На сегодняшний день для них отсутствует устоявшаяся классификация или номенклатура, а наборы характеристик, и что важнее, способы идентификации существенно разнятся, как для объектов разного класса, так и у разных авторов. Наиболее существенна грань, отделяющая собственно наноструктуры (кластеры, нанотрубки и т.п.) от объектов макроскопической природы: материалов, порошков, флюидов, пленок и проч. Для последних наноразмер относится лишь к формирующей материал структурной единице (кристаллиту, коллоидной частице). Зависимость свойств материала от размера кристаллического зерна возникает, когда он не превышает 100 нм, но сильнее всего проявляется при размерах менее 10 нм. Номенклатура свойств всех объектов этого класса (термодинамических, механических и проч.), по сути, не сильно отличается от традиционной, за исключением того, что добавляется новый «параметр состояния» - размер структурной единицы. Иногда проявляется зависимость свойств и от более тонких деталей, например, дисперсности, объемной доле межзеренных границ раздела и проч. Показательна работа [4], где исследована фазовая диаграмма наноуглерода и установлены линии межфазного равновесия алмаза в зависимости от размера образующих его частиц. В зависимости от типа наночастиц, алмазная область на диаграмме разделилась на три части: наноалмаз, наноклапты и аморфный наноуглерод.

Собственно наноструктуры, промежуточные между изолированными молекулами и макроскопическим веществом, было бы правильно определить как объекты мезоуровня, подчеркивая, что к ним относятся не только типичные наночастицы, но и структуры, масштаб которых может достигать десятков или сотен нм. Существует множество их классов, часть из которых представлена в таблице 1. Авторы обзора [5] упростили классификацию, разделив мир наноструктур на изолированные нанокластеры и нанокластерные системы, а множество кластеров - на 6 классов, ориентируясь на метод синтеза: молекулярные лигандные, газофазные безлигандные, коллоидные, твердотельные, матричные, пленочные. Все виды фуллеренов, кластеры воды, ван-дер-ваальсовы кластеры инертных газов и многие др. попадают в класс газофазных безлигандных кластеров.

Более детально классификация наноразмерных объектов разработана недавно в публикации авторов из Института материаловедения АН Украины [6]. Они исходили из определения ИЮПАК, в соответствии с которым к наноструктурам отнесут объекты, протяженность которых, по крайней мере, по одному из измерений не превышает 100 нм. Соответственно по другим измерениям их протяженность достигает макроскопический масштаб. В этой классификации вместо простого разбиения мира наноструктур на материалы и кластеры выделяют четыре типа объектов. В качестве критерия принимается число измерений, для которых характерен макроскопический масштаб,  $K = 0, 1, 2, 3$ . Значение  $K = 0$  соответствует кластеру, то есть структуре, протяженность которой по любому измерению не превышает 100 нм. Напротив, значение  $K = 3$  соответствует обычному макроскопическому веществу, то есть наноматериалу. Приставка «нано» в этом случае соответствует лишь размеру структурного элемента, формирующего данный материал. Промежуточные значения  $K = 1, 2$  соответствуют 1-мерным и 2-мерным структурам, для которых макроскопический масштаб охватывает одно или два измерения, например, нанопроволока или пленка.

Помимо выделения размерности объекта, в классификации предусмотрено по тому же критерию аттестовать структурные элементы, из которых он образован. Размерность этого элемента может принимать три значения  $L = 0, 1, 2$ . Тогда класс объектов, сформированных из элементов одного типа, определяет «наноформула» вида  $K D L$ , а из элементов нескольких типов  $K D \{L, M, N, \dots\}$ , при том, что  $K \geq \max \{L, M, N, \dots\}$ . Все кластеры вида  $A_n$ , образованные из химической формы  $A$  (например, атома углерода или молекулы воды), попадают в один класс  $0 D 0$ , поскольку размерность  $K = 0$  относится и к самому кластеру и к структурному элементу  $A$ . Образованные из этого элемента нанопроволока или пленка относятся к классам, определяемым формулами  $1 D 0$  и  $2 D 0$ . На рис. 1 показаны структуры, которые могут быть образованы из 1-мерных элементов типа проволоки.

## Из 1-мерных блоков можно построить такие структуры как:

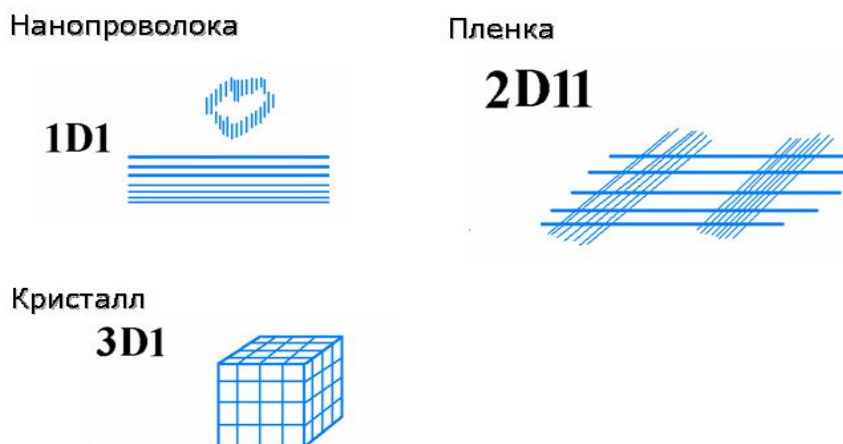


Рис. 1. Возможные виды структур, сформированных из 1-мерных элементов.

Число классов, определяемых по этой классификации всегда конечно. Так например, при использовании трех структурных элементов, число классов, определяемых «наноформулой»  $K D \{L, M, N\}$ , исчерпывается значением 36 [1].

При любой классификации номенклатура идентификаторов и характеристик различна для каждого класса. Для идентификации кластера  $A_n$  в пределах класса  $0 D 0$  требуется задать химическую формулу структурного элемента  $A$ , число элементов  $n$  и выбрать конфигурацию изомерной формы. Нанотрубка (свернутый в цилиндр слой кристаллической решетки) относится к классу  $1 D 0$  и требует для идентификации формулу элементарного звена ( $C$ ,  $BeO$ ,  $BN$ ), так называемые, индексы хиральности [3, 5] и число слоев.

Весьма различна и номенклатура свойств. Свойства изолированного кластера сравнивают как со свойствами отдельных атомов и молекул, так и со свойствами твердого тела. Пока размер кластера не слишком велик, к нему применимы те же понятия, что и для обычных молекул: ему можно приписать энтальпию образования и термодинамические функции стандартного состояния (теплоемкость, энтропию, потенциал Гиббса). Например, для молекул фуллеренов неоднократно публиковались данные по стандартным термодинамическим свойствам [7, 8]. Для малых кластеров углерода и серы соответствующие данные приведены в справочной литературе [9, 10]. При увеличении размера и числа атомов изолированный кластер начинает проявлять свойства, присущие твердому телу, что естественно расширяет номенклатуру параметров [3, 5, 11]. Она охватывает детали электронного и фононного спектра, параметры фазовых переходов (например, температура плавления), в том числе и структурных. При этом, возможно размытие точки перехода в некотором интервале температур, сближение понятий о фазовых переходах 1 и 2 рода и ряд других особенностей, отличающих кластер от макрообъекта [12].

Для кластеров металлов приводят данные по электропроводности, магнитной восприимчивости, электронной структуре (энергия Ферми, плотность состояний, ширина запрещенной зоны). Для каждого из свойств внимание, прежде всего, уделяется его размерной зависимости, которая при малых или умеренных размерах кластера включает

нерегулярности в виде так называемых, «магических чисел», а при больших – плавный переход к свойствам макровещества.

Своеобразен типовой набор параметров для нанотрубок: геометрия (длина, диаметр, расстояние между слоями), поверхностная и объемная плотность, энергия деформации свернутого слоя, модуль Юнга. Углеродная нанотрубка, как перспективный накопитель водорода, характеризуется также и адсорбционными параметрами (плотность водорода, энтальпия и энтропия адсорбции и др.).

Многообразие объектов и свойств порождает требование гибкой и перманентной подстройки структуры данных. Условная схема на рис. 1 показывает, как можно совместить систематизацию данных с частым расширением типа и объема свойств изучаемых наноструктур. Выделено два главных уровня (макро- и мезо), к каждому из которых отнесено некоторое число классов (фуллерены, кластеры и т.п.). Прямоугольник, отвечающий каждому классу, включает набор идентификаторов (например, брутто формулу) и набор свойств. Развитие схемы с появлением новых данных сводится либо к включению нового класса (на схеме - нанопроволоки), либо к вариации внутренней структуры в пределах класса (на схеме – нанотрубки).

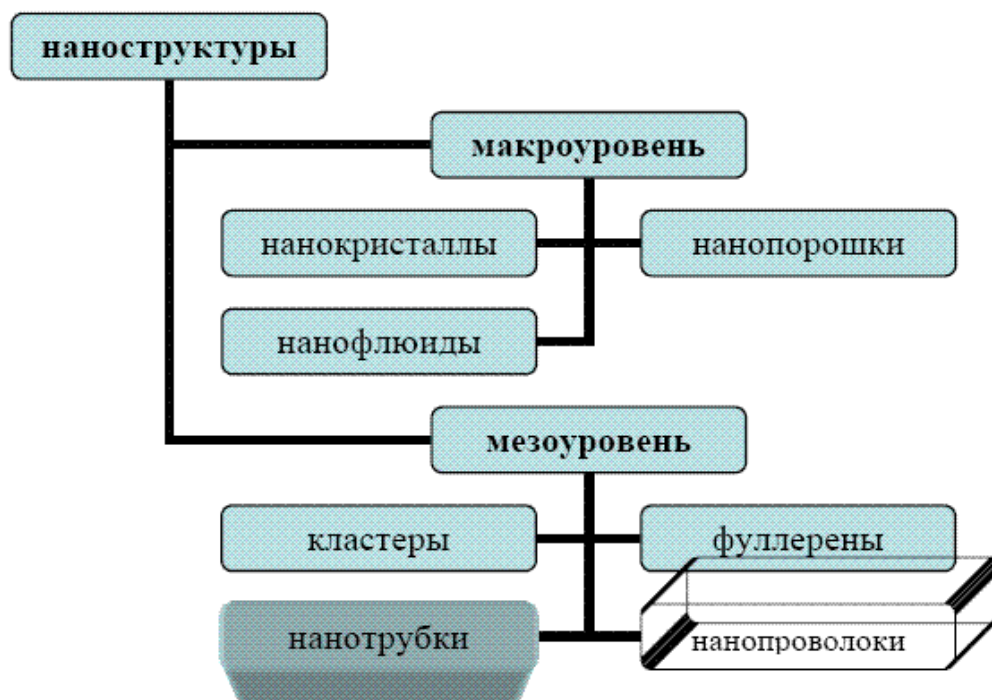


Рис. 2. Организация данных для представления свойств наноструктур. Условно показано развитие схемы при появлении новых данных: появление нового класса (нанопроволоки), или вариация внутренней структуры данных в пределах класса (нанотрубки)

Для БД по свойствам наноструктур наиболее подходящим является смешанный тип, объединяющий структуру фактографической с элементами полнотекстовой БД. Основу подобной БД должны составить таблицы численных и текстовых данных с возможным подключением полнотекстового фрагмента из источника в виде PDF или HTML-файла, который может быть предложен пользователю для ознакомления с деталями публикации. Возможно также подключение графических файлов.

Другой из принципов организации БД по свойствам наноструктур является ее ориентация на работу в сетевой среде. WEB-ориентированная, то есть, размещенная на сервере БД приспособлена к интеграции распределенных данных и доступна для удаленных пользователей, имеющих соответствующие права доступа. К преимуществам БД, расположенных на WEB-серверах, относятся: возможности распределенного хранения данных; перевод основной деятельности по обработке запросов от клиента к серверу; интеграция разнородных ресурсов (графические и текстовые файлы, БД, вычислительные приложения и т. п.); построение системы на базе гипертекстовой и мультимедийной технологий. Сетевая организация БД позволяет решить проблему распространения рекомендованных данных в сообществе пользователей, а также стандартизировать применение апробированных схем описания справочных данных.

При построении WEB-ориентированной БД и размещении ее на сервере в качестве программных компонентов использовано только свободно распространяемое программное обеспечение [13, 14]: Apache WEB-сервер; язык PHP и реляционная СУБД POSTGRES (PostgresSQL), размещенные на LINUX-сервере. Специфика справочных данных по свойствам наноразмерных объектов позволяет использовать реляционные БД со специальной надстройкой, обеспечивающей по мере надобности вариации логической структуры. Эффективные возможности для создания такой надстройки заложены в концепции БД PostgreSQL [15], предусматривающей возможность объявления собственных типов данных с достаточно сложной структурой. Одной из реализаций этой стратегии является введение типа COMPOSITE, понимаемого как массив, каждый из элементов которого может иметь любой из допустимых в БД типов, включая и вновь объявленный тип COMPOSITE. Это открывает принципиальную возможность заменить в ячейке атомарную единицу данных (число, строку) на целую структуру, сложность которой определяется декларированием переменной, которой приписан тип COMPOSITE (например, массив, числовая таблица, таблица БД и т.п.). Преимущество такого подхода – тесная связь на уровне процедур подготовки и обработки данных со сложившейся в научном сообществе практикой работы с реляционными БД.

## Литература

1. М.Р. Когаловский Энциклопедия технологий баз данных. М.: Финансы и статистика, 2002.
2. М. Гринев Системы управления полуструктурированными данными. Открытые системы, 1999, #05-06.
3. J. Jortner, C.N.R. Rao. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. Pure Appl. Chem., 2002. V. 74. No. 9. P. 1491.
4. В.В. Даниленко. Фазовая диаграмма нанокристаллического углерода. Физика горения и взрыва. 2005. №4. С. 110.
5. И.П. Суздаев. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
6. V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod. New dimensionality classifications of nanostructures. Physica E. 2008, V. 40. No 7. P. 2521.
7. В.В. Дикий, Г.Я. Кабо. Термодинамические свойства фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Успехи химии. 2000. Т. 69. №2. С. 107.
8. Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов. Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. №2. С. 217.
9. Термические константы веществ. Справочное издание в 10 выпусках. Под ред. акад. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965-1982 гг.

10. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. 3е изд., перераб. и расширен. Т.Т. I-IV. М.: Наука, 1978-1982.
11. Ю.И. Петров Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
12. Р.С. Берри, Б.М. Смирнов. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов. Успехи физ. наук. 2005. Т.175. №4. С. 368.
13. Г.Ю. Шенинг, Э. Гешвинде Разработка WEB-приложений на PHP и PostgreSQL. Руководство разработчика и администратора. М: «ДИАСОФТ», 2003.
14. А.В. Фролов, Г.В. Фролов Практика применения PERL, PHP, Apache и MySQL для активных WEB-сайтов. М.: «РУС. РЕДАКЦИЯ», 2002.
15. [www.postgresql.org](http://www.postgresql.org)

