

ЧИСЛЕННЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ НАНОМИРА

Елецкий А.В., Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Трахтенгерц М.С.

*Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия**e-mail: eletskii@imp.kiae.ru, vz1941@mail.ru*

Рассмотрены проблемы, возникающие при сборе и систематизации численных данных по свойствам наноразмерных объектов. Показано, как специфика их физических свойств влияет на подготовку данных при формировании компьютерных баз данных. В качестве примера рассмотрены особенности углеродных нанотрубок и компактных наноматериалов. Выявлены ключевые особенности данных по свойствам наноструктур: частая вариация номенклатуры показателей, размерный эффект, высокий уровень неопределенности. Предложена процедура аттестации данных, учитывающая полноту сведений по объекту и методу измерений.

Ключевые слова: наноструктура, наноматериал, численные данные, размерный эффект, полуструктурированные данные, аттестация данных.

This paper reviews general problems appearing in collecting and categorization of numerical properties data for nanoscale objects. It is shown how their peculiar physical properties affect preparation of the data at the preliminary stage before moving to detailed data base design. As an example, the properties data of carbon nanotubes and compact nanomaterials are presented. The key features of the nanosized data are revealed, such as: permanent variations of the properties nomenclature, dimensional effect, and high level of the data uncertainty. The procedure is proposed for data certification taking into account quantitative statement of uncertainty as well as quality indicators.

Keywords: nanostructure, Nanomaterial, Numeric properties data, Dimensional effect, Semistructured data, Data certification.

1. Введение

Разработка ядерных, а позднее – ракетно-космических технологий породили в индустриальных странах огромную активность в деле создания многотомных справочников и компьютерных баз данных (БД), с охватом широкого круга физико-химических и эксплуатационных свойств. Такой же активности следовало ожидать и при развертывании исследований по наноструктурам. Предшествующий опыт разработки справочных фондов по свойствам подсказывал, что достаточно охватить поток публикаций, расширяя в согласии с новыми запросами классы веществ, диапазон параметров и методы обработки. При этом форма представления данных оставалась в основном неизменной: числовая таблица в печатном виде или как запись БД. Однако переход к нанометровым масштабам потребовал существенного пересмотра как принципов организации БД, относящихся к наноструктурам/материалам, так и подходов к их конкретному воплощению. Обычная практика, когда веществу можно однозначно приписать значение физической характеристики (энергии связи, теплопроводности и т.п.),

здесь непригодна. В наном мире численные данные плохо воспроизводимы и, вообще, теряют смысл, если их не сопроводить вспомогательной информацией, детализирующей геометрию и структуру образца, состояние поверхности, методы синтеза и измерения. В этой связи возникают два вопроса, обсуждаемые в статье: а) какие физические явления порождают подобную «множественность» и неоднозначность в трактовке и классификации данных в отношении их свойств и б) как в этих условиях подготовить справочные данные и провести их оценку и аттестацию.

С физической точки зрения, отличие наноструктуры от обычного вещества проявляется в так называемом размерном эффекте (РЭ), то есть зависимости характеристик объекта от геометрического размера или числа частиц. Формально РЭ означает не более, чем появление нового параметра состояния, что само по себе не слишком усложняет представление свойств. Задолго до современного этапа в развитии нанотехнологий в работах академика И.В.Тананаева [1] предлагалась координата дисперсности как дополнительный параметр состояния в диаграмме «со-

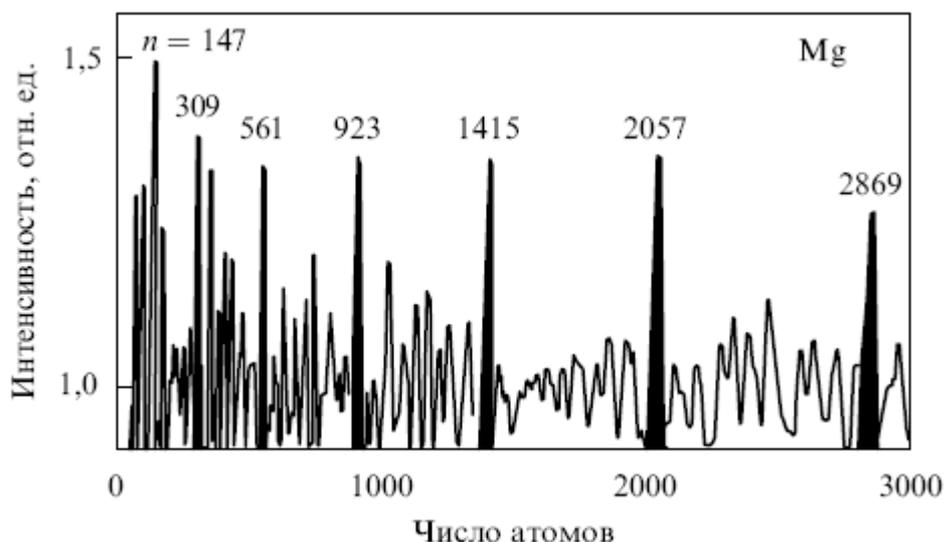


Рис. 1. Типичная форма масс-спектра при фотоионизации пучка атомных кластеров

став-структура-свойство» для коллоидных систем. Ряд авторов [2,3] на этом основании проводят даже полную аналогию между коллоидными частицами и наноструктурами.

Между тем, для наноструктур проявление РЭ осложнено рядом других особенностей. Прежде всего, приходится различать специфический и регулярный РЭ [4]. В определенном диапазоне размеров зависимость свойства от параметра $\chi(n)$ имеет немонотонный характер с выраженными максимумами и минимумами. Примером такой немонотонной зависимости может служить приведенный на рис. 1 масс-спектр атомных кластеров [4], отражающий их энергетическую стабильность. Подобная зависимость, присущая нанообъектам (кластерам) сравнительно небольших размеров (менее 10 нм), свидетельствует о существенном влиянии числа частиц в кластере на его стабильность, что приходится учитывать при сборе и обработке справочных данных.

Естественно, подобная нерегулярность затрудняет как идентификацию объекта, так и отнесение свойства к соответствующему значению параметра. С другой стороны, идентификация затруднена отсутствием надежной метрологической поддержки при размерах порядка десятка нм. При этом, сам по себе РЭ проявляется по-разному в зависимости от геометрии и типа наноструктуры. Простейшая иллюстрация этого тезиса – различие в зависимостях транспортных свойств пленки и проволоки от фактора $x=l/d$, отно-

шения длины l свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния к пространственному масштабу d . Например, электропроводность проволоки $\sigma/\sigma(\infty) \propto x^{-1} \ln x$, а пленки $\sigma/\sigma(\infty) \propto x^{-1/2}$ [5,6]. В общем же случае проявляется зависимость от целого комплекса факторов, определяющих форму, морфологию образца, состояние поверхности и проч. Наиболее яркий пример дают семейства углеродных наноструктур (нанотрубки, наноалмазы, графен, онионы и др.), для каждого из которых можно выявить собственную размерную зависимость любого из физических свойств. В частности, относительную стабильность наночастиц из разных семейств определяет различие в зависимости энергии связи $E(n)$. Часто адекватно передает влияние размера не один, а совокупность параметров, например, объем и поверхность частицы. Для детонационного наноалмаза, помимо основного размера, приходится учитывать толщину оболочки, образованной аморфным углеродом, а для нанотрубок – длину в сочетании с числом слоев.

Причины РЭ многообразны: высокая удельная поверхность при малом общем числе частиц, соизмеримость размера с характерными масштабами длины (длиной волны де Бройля, длиной свободного пробега электронов или фононов) и др. Как следствие, зависимость от геометрии искажается за счет состояния поверхности, нарушений кристаллической структуры, адсорбции примесей и проч. Конечность размеров значительно уси-

ливают роль этих *экстра-факторов*, которые, тем самым, неразрывно связаны с проявлением РЭ.

Существует обширная литература, посвященная исследованию роли размерных факторов в термодинамических, транспортных, оптических и других свойствах. В данной статье нас будет интересовать другой аспект проблемы – как при столь значительном влиянии геометрии и состояния образца представлять численные данные, полученные в эксперименте или в ходе моделирования. Практически, надо ответить на два вопроса: как может (должна) выглядеть запись, заменяющая традиционную таблицу справочника, и второй, как проводить сопоставление данных и оценивать их неопределенность. Ответы на них и соответствующие рекомендации даны ниже на примере трех наиболее изученных типов наноструктур: УНТ (углеродных нанотрубок), графена и компактных наноматериалов. В последнем разделе мы дадим рекомендации, как при множестве факторов, определяющих свойства, можно формализовать оценку воспроизводимости и неопределенности данных.

2. Углеродные нанотрубки (УНТ)

В ряду наноструктур с ярко выраженным размерным эффектом заметное место занимают УНТ, которые за 20 лет, прошедших со времени их обнаружения, превратились из объекта чисто научных исследований в материал, имеющий значительный прикладной потенциал в различных высокотехнологических областях [7,8]. Физико-химические свойства УНТ характеризуются набором данных, многие из которых проявляют РЭ, т. е. зависимость от длины УНТ, ее диаметра и числа слоев в ней. Ярким проявлением РЭ нанотрубок может служить резкая зависимость проводимости (электрического сопротивления) объекта от его длины [9]. Сопротивление коротких УНТ, длина которых меньше характерного значения длины свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния, определяется баллистическим механизмом и составляет квантовое значение $R_b = h/4e^2 = 6.47$ кОм. При этом сопротивление нанотрубки, в отличие от макроскопических объектов, не зависит от ее длины. В случае, если длина нанотрубки

превышает величину указанного параметра, которая обычно составляет значение порядка 1 мкм, наблюдается монотонно возрастающая зависимость сопротивления УНТ от длины, которая присуща макроскопическим объектам.

Аналогичное поведение присуще коэффициенту теплопроводности УНТ, основной механизм которой связан с распространением фононов. В этом случае также теплопроводность бездефектной нанотрубки определяется баллистическим механизмом, согласно которому фононы распространяются вдоль УНТ, не испытывая рассеяния, и коэффициент теплопроводности не зависит от длины объекта. Однако в случае, когда длина УНТ превышает характерное значение длины свободного пробега фонона относительно упругого рассеяния, коэффициент теплопроводности УНТ испытывает монотонный спад по мере увеличения длины нанотрубки. Тем самым, короткие УНТ ведут себя, как нанобъекты, проявляя РЭ, в то время как трубки, длина которых существенно превышает характерную длину свободного пробега фонона, проявляют свойства макроскопического объекта, для которого теплопроводность обратно пропорциональна размеру.

Наряду с этим, такие параметры однослойных УНТ, как электропроводность, теплопроводность, концентрация и подвижность носителей, зависят от структурных особенностей объекта, к числу которых относятся *хиральность*, наличие или отсутствие замкнутого наконечника, количество и тип дефектов, наличие и тип присоединенных по поверхности радикалов. Указанные факторы качественным образом влияют на физико-химические характеристики УНТ. Так, например, в случае, если хиральность нанотрубки, определяемая как ориентация гексагональной поверхности, составляющей УНТ, относительно оси нанотрубки, соответствует так называемой кресельной (*armchair*) конфигурации, нанотрубка обладает металлическими свойствами. При всех других хиральностях УНТ является полупроводником, ширина запрещенной зоны которого зависит как от угла хиральности, так и от диаметра УНТ. Обычно при синтезе УНТ стандартными методами производится смесь нанотрубок, об-

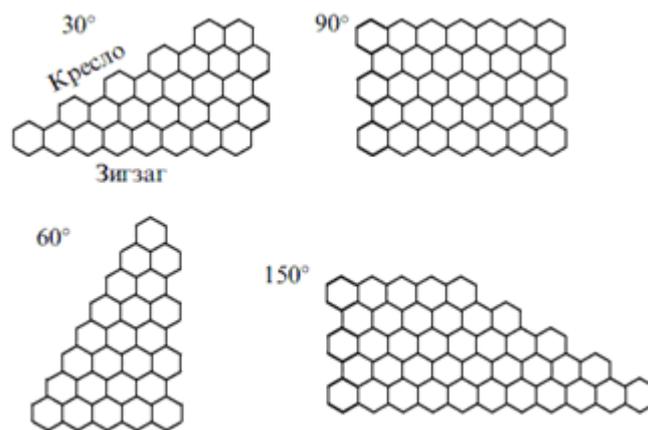


Рис. 2. Иллюстрация типов хиральности границ графенового листа и различных структур образцов графена

ладающих различными хиральностями и характеризующихся довольно широкой функцией распределения по диаметрам. При этом доля «металлических» нанотрубок с кресельной конфигурацией составляет 1/3 от общего количества. Тем самым, материал нанотрубок, полученный одним из стандартных методов, представляет собой, по существу, смесь различных объектов, обладающих качественно различными электронными характеристиками. В случае, если нанотрубки предназначены для использования в нанoeлектронных устройствах, они должны быть подвергнуты процедуре сепарации, позволяющей выделить объекты с менее широким разбросом электронных параметров. Такая процедура должна найти свое отражение в наборе данных, характеризующих материал.

3. Графен

Еще один пример нанобъекта, характеристики которого зависят от особенностей структуры, дает графен – уникальный двумерный объект, за исследование которого присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год [10]. Графен представляет собой плоскую двумерную структуру углерода, в которой атомы углерода регулярным образом заполняют двумерную гексагональную решетку. Графен представляет собой составной элемент графита, в котором подобные структуры наложены друг на друга с некоторым смещением (на половину расстояния между атомами), образуя плоскую многослойную конфигурацию. Листы графена бесконечного размера, не имеющие дефектов, неотличимы друг от друга. Реальные образцы графена имеют,

разумеется, конечные размеры и отличаются друг от друга количеством и типом дефектов, размерами и структурой границ. Эти отличия заметно влияют на характеристики графена и, в частности, на их электронные и транспортные свойства.

Интересной особенностью графена, которая обусловлена относительно малыми размерами существующих образцов, является зависимость коэффициента теплопроводности образца от его размера [11]. При этом, в отличие от углеродной нанотрубки, для которой в случае коротких образцов подобная зависимость отсутствует, а в случае длинных образцов указанная зависимость имеет монотонно спадающую форму, коэффициент теплопроводности графена возрастает с ростом размера образца. Это обусловлено фоновым механизмом теплопроводности графена, в силу которого увеличение размеров образца сопровождается увеличением числа фоновых мод, вносящих вклад в теплопроводность. Этот рост продолжается до тех пор, пока размер графена не превысит характерную длину пробега фонона относительно рассеяния на дефектах. Тем самым, характер зависимости коэффициента теплопроводности графена от размера образца определяется количеством и типом дефектов и, следовательно, связан с условиями его синтеза.

Важной особенностью графена является зависимость его характеристик от структуры границы образца. Иногда по аналогии с однослойными УНТ для характеристики границы графена используется угол хиральности, который определяется как угол ориентации линии границы графена относительно

Объект	Характеристики
Нанокристаллы	Химическая формула, размеры зерна (дисперсность), характеристики межзеренной границы
Фуллериты	Формула элементарного звена (например, C_{60} , C_{70} ...), фазы, типы кристаллической решетки
Нанофлюиды	Растворитель и данные по растворенным наночастицам: размеры, концентрация, химический состав
Нанокompозиты	Матрица (природа и состав); наноразмерные включения (природа, размер, форма, ориентация); схема армирования
Порошки	Гранулометрический состав, природа наночастиц
Нанопористые материалы	Пористость, размеры пор

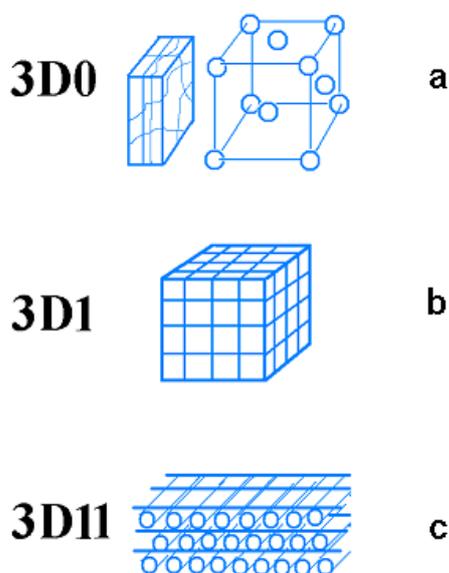


Рис. 3. Схематичное представление топологии 3D

линии, составленной шестиугольниками, стоящими на вершинах и граничащими друг с другом. Это свойство графена иллюстрируется на рис. 2, где показаны фрагменты образцов графена с различной структурой границы. Среди таких структур выделяются зигзаговая (zig-zag) и кресельная (armchair) структуры, для которых угол хиральности составляет 0° и 30° , соответственно. Возможны также и промежуточные структуры, для которых угол хиральности находится в интервале между указанными значениями. Индивидуальный графен может обладать границами различной структуры, как это показано на рис. 2 справа. Для определения структуры границ графена используется спектроскопия комбинационного рассеяния. Структура границы графена определяет анизотропию его транспортных характеристик, что обусловлено различием в значениях постоянной решетки в различных направлениях.

Таким образом, для идентификации образца графена необходимо указывать не только его размеры, но также количество и тип дефектов, а также структуру границ. Кроме того, многие исследователи получают образцы графена в результате химического восстановления оксида графена. Поскольку такая процедура обычно не приводит к полному восстановлению образца, он остается частично окисленным. Электронные параметры частично окисленного образца графена весьма чувствительны к степени окисления, которая также может рассматриваться как параметр, характеризующий образец.

4. Компактные (объемные) наноматериалы

Применительно к объемным наноформам вся процедура представления данных, отражающая многообразные проявления РЭ, только усложняется. Прежде всего, достаточно велико число самих типов этих материалов. Простейшая из классификаций, принятая в 2004 г. 7-й Международной конференцией в Висбадене [12], выделяет 4 класса объемных материалов (нанопористые, нановолокна, нанодисперсии, нанокристаллы), что далеко не покрывает их возможное многообразие. Заметно более детализирована классификация [13], использующая топологическую формулу вида $3D I,J,K$, где символ $3D$ отражает трехмерный характер объекта, а индексы I,J,K указывают размерность образующих его структурных элементов. Так, материал, полученный компактированием кластеров одного вида, определяет формула $3D0$, а включающий два сорта кластеров – $3D0,0$. Рис. 3 схематично показывает топологию объектов, сформированных из кластеров (а), стержней/

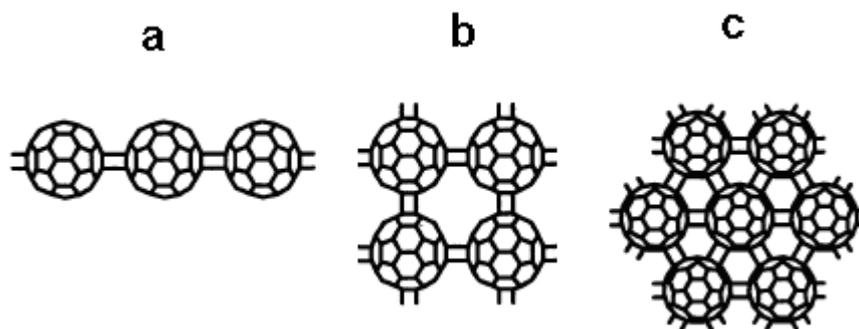


Рис. 4. Полимеризованные структуры фуллерена

волокон одного (b) или двух типов (c).

Более содержательная характеристика включает сведения о составе, геометрии и размерах структурных элементов, дисперсности (распределении по размерам) и многообразные данные, определяющие структурную и пространственную организацию объемного материала. В таблице 1 приведены обычно используемые характеристики для типичных видов наноматериалов.

Наиболее детально изучены нанокристаллы: поликристаллические вещества при достаточно малых размерах кристаллитов и развитых границах раздела, содержащих до 50% атомов [14,15]. Переход в нанокристаллическое состояние влечет заметное изменение большинства свойств (механических, тепловых, электронных и др.). Представляя данные по свойствам нанокристалла, их сопровождают указанием на характерный размер зерна D (нм) и сопоставляют с данными для крупнозернистого аналога, когда влияние этого размера не проявляется. В то же время, размер кристаллита ни в коем случае не может трактоваться как параметр состояния, наряду с температурой, однозначно определяющий свойства. Проявление РЭ в кристалле значительно сложнее, чем в изолированных наночастицах, и подвержено влиянию многих, в том числе, слабо контролируемых факторов.

В основном, свойства кристалла зависят как от размера зерен, так и состояния межзеренных границ. Одна из моделей [16] трактует наноматериал как двухкомпонентную систему, образованную конечными кристаллитами и бесконечной матрицей границ зерен, содержащей сильно разупорядоченное вещество. К примеру, противоречивость экспериментальных данных по размерной зави-

симости твердости можно прояснить, привлекая соотношение $H=v(H_0+kD^{-1/2})+(1-v)H_b$, учитывающее объемные доли кристаллической v и зернограничной $(1-v)$ фаз и модифицирующее закон Холла-Петча $H=H_0+kD^{-1/2}$, предусматривающий неперемный рост микротвердости материала H с уменьшением размера кристаллита D . В этих соотношениях константа H_0 определяет микротвердость материала при микроскопическом масштабе зерен, а H_b дает аналогичную характеристику для зернограничной фазы. Аналогичное соотношение предлагалось и для тепловых свойств, в частности, коэффициента теплового расширения $\alpha=v\alpha_c+(1-v)\alpha_{in}$ [14], где α_c , α_{in} коэффициенты линейного теплового расширения кристаллитов и границ раздела.

Наряду с влиянием межзеренных границ на РЭ сказывается еще множество факторов, в частности, химическая природа материала. Например, согласно [14], для Pd теплоемкость возрастает с 25 до 37 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ при переходе от крупнозернистого к наноразмерному образцу; для других элементов рост теплоемкости выражен заметно слабее: в тех же единицах с 24 до 26 для Cu или с 24.1 до 24.5 для Se. Наконец, одним из ведущих факторов для любого наноматериала является метод его получения. Например, при кристаллизации из аморфного состояния скачок теплоемкости значительно меньше, чем при компактировании нанопорошков.

Роль пространственной организации наноматериала ярко проявляется в свойствах фуллерита, кристаллической структуры, полученной компактированием изолированных молекул фуллерена [17]. Так, молекула наиболее изученного фуллерена C_{60} дает основу целому набору структур: 1d орторомбической, 2d тетрагональной (слоистой) и 2d ром-

боздрической (слоисто-цепной), рис. 4.

Помимо этих кристаллических структур изучены с применением калориметрических методов *полифуллерит графитоподобный*, промежуточная структура между слоистой и трехмерной, а также *димерная* фаза [18], образованная кристаллизацией димеров $[C_{60}]_2$. Размерность этих структур (1- или 2d) указывает лишь на пространственную организацию полимера – в целом образец имеет макроскопический масштаб по всем направлениям. Достаточно подробно изучены и фазы, образованные фуллереном C_{70} [19]. В частности, при стандартном давлении фиксируются три фазы: кристалл I, допускающий изотропное вращение молекул, который может иметь как гексагональную, так и гранцентрированную решетку. При охлаждении кристалл I переходит в кристалл II, с ромбоздрической либо искаженной гексагональной структурой и частично замороженным вращением. При последующем охлаждении образуется моноклинная фаза III. Существенно, что фазовое состояние фуллеритов (замороженность вращения, доминирование определенной структуры) зависит от предыстории образца. Тот факт, что кристаллический фуллерен, несмотря на сказанное, прекрасно существует как стабильное вещество, объясняется его кинетической устойчивостью, вплоть до температур 1000 - 1200 К. Имеются также многочисленные указания на многообразие фазового состава фуллеритов при высоких давлениях [20,21].

Номенклатура идентифицирующих признаков становится еще сложнее при переходе к наноккомпозитам, обширному классу материалов, образованных внедрением одной или нескольких наноструктур (0, 1 или 2-мерных) в металлическую, керамическую или полимерную матрицу. Как следствие, свойства определяют (см. таблицу 1): материал матрицы, размер, форма и ориентация наноразмерной фазы, ее дисперсность и взаимодействие с матрицей. Существенно, что усиление многих свойств наноккомпозитов (жесткость и прочность, стойкость к ультрафиолету, газопроницаемость, воспламеняемость и проч.) имеет место при малых долях включений (порядка 2-5%) против 30-40% для обычных композитов. Еще один геоме-

трический фактор, определяющий тип наноккомпозита, – расположение компонентов (схема армирования). Выделяют одноосное расположение включений в виде волокон или проволок, ориентированных в матрице параллельно, двухосное расположение в параллельных плоскостях и трехосное (объемное) в отсутствие преимущественного направления. Детальные классификации композитов с опорой на геометрические факторы приведены в руководстве [22] и на Федеральном портале [23].

5. Концепции представления материаловедческих данных

Два момента существенны при построении системы данных: (1) **многофакторность** описания, в том числе, целый набор размерных параметров и (2) зависимость номенклатуры признаков от класса объектов. Оба эти момента потребовали использования специальной концепции *полуструктурированных* данных [24,25], вместо традиционно применяемой жесткой структуры, предполагающей устойчивую номенклатуру признаков. Заметим, что многофакторность описания характерна не только для наномира, но и для обычных материалов, свойства которых определяет комплекс факторов (технология, структурные особенности, влияние среды и т.п.), что радикально отличает материал от обычных соединений (или растворов), свойства которых определяет только исходный состав. Для проектирования материаловедческих БД была сформулирована концепция **materials metrology** [26], согласно которой результат измерения представим только в связке с данными по методу и объекту, а полнота этих данных определяет меру достоверности численных значений. Автор [26], исходя из опыта создания БД для сверхпроводников и керамики, выработал процедуры для объективной аттестации качества данных по материалам любой природы. Значимость этих процедур возрастает при переходе к объектам наномира, поскольку возрастает число экстремальных факторов, определяемых методом синтеза и/или измерения; любой из них значительно сильнее сказывается на численных данных и функциональных зависимостях. Для материалов есть довольно общая реко-

Система идентификации материалов [27]

Номер	Идентифицирующие признаки
1	Primary identifiers (e.g., material class)
2	Characterization of the material (e.g., in terms of its chemical composition)
3	widely recognized specification codes (e.g., M-52 steel)
4	Source of the material and its processing history
5	Geometrical details for the specimens used in the measurements
6	Any fabrication treatments (e.g., heat treatments)
7	Service history experienced by the specimen used in the measurements

мендация **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, которая содержит набор из 7 признаков, таблица 2.

Для характеристики наноразмерных включений применимы, в основном, те же идентификаторы, что и для изолированных наноструктур, а также объемная или весовая доля включений, дисперсность, объемная доля межзеренных границ раздела и проч. [11]. В целом, идентификация наноструктур должна удовлетворять двум требованиям: (1) использование большого набора признаков, определяющих размеры, химический состав, структуру и прочие факторы; (2) возможность смены набора признаков при переходе от одного класса наноструктур к другому.

6. Аттестация данных (АД)

Сложность представления данных за счет влияния множества факторов, определяющих объект и конкретный образец, не отменяет необходимость аттестации: всесторонней оценки качества и достоверности данных. Без нее доступные данные, по сути, бесполезны, особенно, с учетом характерной для наноструктур противоречивости результатов, полученных на разных образцах и разными методами. В той или иной форме аттестация сводится к совокупности процедур, обеспечивающих экспертизу качества с итоговой оценкой неопределенности в виде значений погрешности и присвоения данным определенной катего-

рии. В значительной степени эта идеология была отработана применительно к обычным материалам (керамикам, сверхпроводникам, сплавам) в рамках указанной концепции *materials metrology* [26]. Для них характерно столь же сложное представление данных, как и для наноструктур: множественность показателей, чувствительность к методу измерений и внешним воздействиям, значимость полноты описания в оценке достоверности и т.п.

В соответствии с этой концепцией, экспертизу оправдано начать с присвоения данным трех качественных оценок, в совокупности определяющих надежность, полноту и согласованность данных, рис. 5. Первая из них должна дать ответ на вопрос, достаточно ли полно отражена в публикуемых данных идентификация объекта. Данные по свойствам лишены смысла без детальной идентификации материала (или структуры), что было отчетливо проиллюстрировано на примере углеродных наноструктур, разделы 2 и 3. Полнота идентификации означает, что задан полный набор признаков, в частности: формула мономера, топология, размеры, а также многочисленные экстра-факторы, характеризующие состояние и предысторию образца, влияние внешней среды и ряд других, список и роль которых меняются в зависимости от изучаемого объекта. Чем подробнее определено состояние объекта, тем



Рис. 5. Схематичное представление процедуры аттестации данных

больше оснований для сопоставления с данными других измерений. Даже в коммерческой БД www.nanowerk.com, нацеленной на торговлю наноматериалами, а не распространение физических данных, идентификация включает множество сведений, что иллюстрирует рис. 6, где показаны записи для поставляемых на рынок УНТ. После разделения на одно- и многослойные предлагается более детальная характеристика, включающая указание на фазу, чистоту образца, диаметр, длину и краткую характеристику морфологии и метода синтеза. Естественно, научная БД или справочник содержат другие идентификаторы и в большем количестве.

Вторая процедура при аттестации (рис. 5) должна дать ответ на аналогичный вопрос, касающийся сведений о методе измерения/оценки данных. Развитие нанотехнологий оказалось возможным за счет использования целого арсенала высокоточных физических методов, определяющих структурные характеристики образца и его химический состав: электронная (ионная) микроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР); методы электронной спектроскопии (Оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия электронных потерь) и многие другие. Конечная цель при описании метода, использованного в конкретном исследовании, — представить информацию, достаточную для сопоставления разных измерений, а в конечном итоге, для оценки достоверности. Полнота информации о методе позволяет оценить

его надежность, принимая во внимание, что каждый из методов применим в ограниченном диапазоне условий.

Третья процедура из отмеченных на рис. 5 дает предварительное заключение о воспроизводимости измерений, то есть повторяемости результата в пределах одной или разных лабораторий. Более высокий уровень достоверности проверяется по корреляции с другими измерениями, с теоретическими или феноменологическими моделями. Формализовать эти нечеткие оценки можно посредством индикаторов качества с выделением, к примеру, трех уровней: **high, middle, low**.

Эти индикаторы обеспечивают лишь фон для аттестации. Более глубокий анализ можно дать, ориентируясь на доступные численные оценки неопределенности. Многообразие типов и форм наноструктур, методов их синтеза и исследования, приводит к необходимости использовать несколько вариантов оценки неопределенности. Так, все публикации по термодинамическим свойствам фуллеренов и фуллеритов представляют результаты в той форме, что принята в термехимии традиционных соединений [17-19]. Применительно к наноструктурам, как правило, ограничиваются среднеквадратичной оценкой с указанием типа (абсолютная или относительная).

Другой вариант оправдан в условиях «неустраняемой неопределенности», связанной с РЭ или влиянием метода синтеза. Принимая во внимание возможности конкретного метода, в сочетании с воспроизводимостью,

Категории данных

Категория данных	Условия отнесения данных к данной категории
Экспериментальные, высокого уровня достоверности	Наличие данных о статистической (или интервальной) оценке неопределенности при высоком уровне каждого из quality indicators
Экспериментальные, среднего уровня достоверности	Наличие данных о статистической (или интервальной) оценке неопределенности при среднем уровне хотя бы одного из индикаторов качества
Экспериментальные, низкого уровня достоверности	Наличие данных о статистической (или интервальной) неопределенности при низком уровне хотя бы одного из индикаторов качества. Отсутствие сведений о неопределенности
Теоретические (оцененные), высокого уровня достоверности	Наличие данных о систематической погрешности при высоком уровне каждого из индикаторов качества
Теоретические (оцененные), среднего уровня достоверности	Наличие данных о систематической погрешности при среднем уровне хотя бы одного из индикаторов качества
Теоретические (оцененные), низкого уровня достоверности	Наличие данных о систематической погрешности при низком уровне хотя бы одного из индикаторов качества. Отсутствие сведений о систематической погрешности
Коммерческие	Некоторый объем данных о свойствах, включенный в документацию, предоставляемую производителем или поставщиком продукта
Типичные	Типичные величины, принятые из литературы, без указания на уровень достоверности. Дают представление о порядках величин и характере функциональных зависимостей. В БД могут быть введены как данные без оценки (unevaluated data) с четким указанием, что достоверность представленных величин не имеет никаких подтверждений

эксперт может предложить оценку неопределенности в виде интервала значений, с указанием нижней и верхней границ, но без детализации вероятностного закона распределения в пределах интервала. Такой же подход оправдан при использовании теоретических методов расчета, прежде всего, методов квантовой химии. Объем публикуемых данных для наноструктур, полученных расчетно-теоретическими методами, постоянно нарастает, одновременно с увеличением точности и надежности. Показателем неопределенности здесь служат: (1) систематическая погрешность, присущая каждому из методов, и обычно присутствующая в публикации; (2) качественная оценка воспроизводимости (согласованности), получаемая из сопоставления с аналогичными расчетами или доступными данными экспериментами. Итогом, как

и в предыдущем варианте, служит экспертная оценка в виде интервала значений.

Наконец, располагая тройкой качественных оценок и добавляя к ним численную оценку неопределенности, эксперт может присвоить данным некоторую категорию достоверности, примерно так же, как это рекомендуется делать для обычных материалов [26], см. таблицу 3.

Всего предложено 8 таких категорий, по три категории для экспериментальных и расчетно-теоретических данных и две дополнительных категории (коммерческие и типичные), не содержащие указаний на уровень достоверности. Наиболее значимы первые три категории, включающие экспериментальные данные. Критерии отнесения показывают, как влияют на уровень достоверности совокупность качественных и численных оценок.

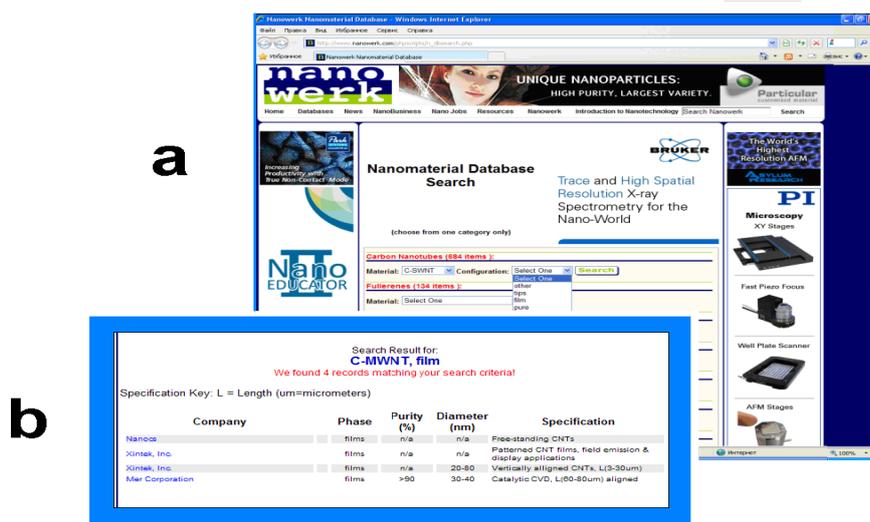


Рис. 6. Интерфейс БД www.nanowerk.com:

(a) номенклатура продукции; (b) типовая характеристика многостенных УНТ

Например, категория 1 присваивается, если известна погрешность при высоком уровне каждого из индикаторов качества, определяющих воспроизводимость и полноту информации. Снижение уровней качества и/или отсутствие численных оценок погрешности переводит экспериментальные данные в категории 2 или 3. Аналогично оценивается уровень теоретических данных: по наличию данных о систематической погрешности метода и индикаторах качества (среди категорий 4,6). Потребности практики вынуждают привлекать и другие категории, коммерческие (5) и типичные (6). К первым относятся данные, сопровождающие поставляемую на рынок продукцию (см., например, рис. 3 и 4). К категории типичных отнесены литературные данные, представленные без указания на их достоверность, состояние объекта и т.п. Причины появления подобных данных разнообразны: предварительные результаты, недостаточно надежный источник, приближенный характер оценок и т.п. В отсутствие альтернатив, их представление в БД оправдано при четком указании, что представлены **unevaluated data**.

7. Заключение

Приведенный материал показывает, насколько сложны и далеки от решения проблемы создания БД, включающие сбор, систематизацию и экспертную оценку данных о физических свойствах наноструктур. Они связаны как с объективно неустранимой неопределен-

ностью, присущей объектам атомных размеров, так и плохой воспроизводимостью результатов за счет заметного влияния деталей синтеза, метода измерений, внешних воздействий и т.п. В определенной степени, все эти факторы приходится учитывать и при анализе свойств обычных веществ, что, например, отражено в нормативных документах ГСССД [28]. По этой же причине в работах NIST USA (Национальный институт стандартов и технологий США) [29] важнейшим элементом модели данных считается блок “sample”, который включает сведения по исследуемому образцу, касающиеся уровня чистоты, метода очистки, внешней среды и т.п. Для промышленных материалов, где эта информация еще более значима, с этой целью была выработана специальная концепция и процедуры, рассмотренные выше в разделах 5 и 6.

Применительно к нанотрубкам возникает и еще один аспект, ранее подробно рассмотренный авторами в работах [24,25]: перманентная вариация логической структуры данных со сменой объекта исследования. Имеется в виду, что для каждой категории объектов (кластеров, нанотрубок и проч.) приходится менять номенклатуру как идентификаторов (признаков, выделяющих объект из класса подобных), так и свойств, определяемую природой объекта. Наряду со сменной номенклатурой, приходится учитывать и формат данных – появление или исчезновение параметров состояния, различные формы представления и т.п. Как показано в на-

ших статьях [24,25], проблеме, порожденной спецификой физических свойств, полностью отвечает давно созданная технология полуструктурированных данных, то есть данных с гибкой структурой, варьируемой при переходе между разными записями. Конкретные реализации этой технологии позволяют формировать фонд справочных данных при весьма нечеткой структуре, с жесткой привязкой

к условиям получения образца и постановки эксперимента. Первое практическое использование этой концепции и технологий – БД по углеродным наноструктурам [25] с охватом как наиболее перспективных форм (УНТ, графен, нанодиамазы), так и экзотических видов, к примеру орторомбический и тетрагональный фуллериты C_{20} , кубический графит C_{24} , пучки и ассоциаты нанотрубок и др.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект №10-08-00623.

Список литературы

1. Физико-химия ультрадисперсных систем. Под ред. И.В.Тананаева. М.: Наука, 1987.
2. Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход // Российский химический журнал. 2006. 50, №2. С. 145–151.
3. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестник МГУ. Серия 2 «Химия». - 2001. 42, № 5. С. 300-305
4. Смирнов Б.М. Кластеры и фазовые переходы // - УФН. 2007. 177, №4, С. 369-373
5. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. - М.: Атомиздат, 1979.
6. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль РЭ и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов // Российский химический журнал. 2009. Т. LIII, №2. С. 4-14.
7. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН.1997. 167, №9. С. 945-972.
8. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // Nature materials. 2011, 10, No 8. P. 569-581.
9. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. 2009. 179, №3. С. 225-242.
10. Графен – идеальная атомная решетка // УФН. 2011. 181, №12. С. 1283.
11. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. 181, №3. С. 233-268.
12. Меньшутина Н.В. Классификация и области применения наноструктурированных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2006, №5, стр. 2-5.
13. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. New dimensionality classifications of nanostructures // Physica E. 2008, 40, No 7. P. 2521-2525.
14. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2 изд., М.: Физматлит, 2007, 416 с.
15. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 594 с.
16. Carsley J.E., Ning J., Milligan W.W. et al. A simple, mixture-based model for grain size dependence of strength in nanophase metals // Nanostr. Materials. 1995. 5, #4, P. 441-445.
17. Маркин А.В.. Термодинамика кристаллических полимерных наноструктур фуллерена C_{60} Дисс.... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2004. 213 с.
18. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Ляпин А.Г., Кондрин М.В., Бражкин В.В. Термодинамические и дилатометрические свойства димерной фазы фуллерена C_{60} // Физика твердого тела. 2003. 45, №4. С. 761-766.
19. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии. 2000. 69, №2. С. 107-117.
20. Богачев А.Г., Коробов М.В., Сенявин В.М., Маркин А.В., Давыдов В.А., Рахманина А.В. Диаграмма состояния фуллерена C_{60} при высоких температурах и давлениях // Журнал физической химии. 2006. 80, №5. С. 803-807.
21. Яковлев Е.Н., Давыдов В.А. Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллеренов C_{60} в диапазоне давлений до 2.0 ГПа и температур до 800 К // Журнал физической химии. 2006. 80, №10. С. 1849-1855.
22. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Нанотехнологии и специальные материалы. Учебник для ВУЗов. СПб.: Химиздат, 2007.- 176 с.
23. Федеральный интернет-портал «Нанотехнологии и наноматериалы» [www.portalnano.ru/read/iinfrastructure/progn/nanostr/]
24. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Фокин Л.Р. Логическая структура физико-химических данных. Проблемы стандартизации и обмена численными данными// Журнал физической химии. 2008. 82, №1. С. 20-31.
25. Елецкий А.В., Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Трахтенгерц М.С. Методы оценки и подготовки справочных данных по свойствам наноструктур и наноматериалов. XIII Российская конференция по теплофизическим

- свойствам веществ (с международным участием): Тезисы докладов, Новосибирск, 28 июня — 1 июля 2011 г.—Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2011 г., стр. 108-109
26. Munro R.G. Data Evaluation, Theory and Practice for Materials Properties. Special Publication 960-11. Materials Science and Engineering Laboratory. June 2003. U.S. Department of Commerce. NIST.
 27. Newton C.H., ed. Manual on the Building of Materials Databases. ASTM Manual Series: MNL 19. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 1993.
 28. Фокин Л.Р., Козлов А.Д., Рабинович В.А., Карпова Г.А. Методика оценки достоверности справочных данных о свойствах веществ и материалов // Измерительная техника. 1988. - №11. С. 7-9.
 29. Kazakov A., Muzny C.D., Kroenlein K., Diky V., Chirico R.D., Magee J.W., Abdulagatov I.M., Frenkel M.. NIST/TRC SOURCE Data Archival System: The Next-Generation Data Model for Storage of Thermophysical Properties// International Journal of Thermophysics. 2012. 33, No 1.- P. 22-33.