

УДК 004.652:538.975

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ: СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ

© 2012 г. А. В. Елецкий, А. О. Еркимбаев, В. Ю. Зицерман, Г. А. Кобзев, М. С. Трахтенгерц

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 03.06.2011 г.

Рассмотрены общие проблемы накопления, систематизации и аттестации численных данных по свойствам наноразмерных объектов. Показано, как своеобразие их физических свойств отражается на процедуре подготовки справочного фонда, предваряющего построение базы данных. В качестве примера приведены данные по свойствам наномодификаций углерода: нанотрубок, графена и др. Выявлены ключевые особенности данных для наноструктур: частые вариации номенклатуры свойств, проявление размерного эффекта, высокий уровень неопределенности данных. Предложена процедура аттестации данных, включающая сведения об их неопределенности и индикаторы качества, оценивающие полноту информации по объекту исследований и методу измерений/оценки, а также по степени воспроизводимости результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий, основанных на использовании наноструктур и наноматериалов, требует разработки соответствующих систем справочных данных, охватывающих разнообразие физико-химических характеристик этих новых материалов. Существующие справочные системы и базы данных (БД) во многом не соответствуют этим требованиям, что вызывает необходимость пересмотра принципов, лежащих в основе построения справочных систем и БД применительно к наноструктурам и наноматериалам. В связи с этим в данной работе развивается подход к построению систем справочных данных о физико-химических, механических, оптических и других свойствах наноматериалов. Основные особенности, отличающие наноструктуры от макроскопических материалов, связаны с зависимостью их физико-химических характеристик от размера, способа приготовления и степени очистки.

Ниже изложены концепция подхода к построению (БД) и соответствующие процедуры на конкретном примере проектирования БД по наноформам углерода [1]. Углеродные наноструктуры привлекают инженеров и исследователей уникальными свойствами и перспективами использования в электронике, материаловедении и др. областях [2, 3]. Наиболее важными представителями этого семейства являются фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), графены, наноалмазы. Сюда же относятся углеродные нановолокна, наноконусы, нанолуковицы и др. Для всех перечисленных объектов до сих пор не существует устоявшейся терминологии и общей системы данных, как это имеет место в случае макроскопических материалов с определенными характеристиками. С другой стороны, большой объем до-

ступных на сегодня данных позволяет именно на-ноуглерод выбрать в качестве полигона при отработке новых технологий систематизации, пригодных для охвата более широкого класса нанообъектов. Существенно, что при формализации логической структуры была возможность опереться на обширную литературу, обобщающую результаты исследований различных модификаций наноуглерода, в том числе и на серию обзоров [4–8].

КЛЮЧЕВЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Специфика численных данных. Можно выделить три характерные особенности, которые приходится учитывать при компьютеризации фонда справочных данных:

– многообразие форм, наблюдаемых в наном мире, не позволяющее сформировать устойчивую номенклатуру характеристик; зависимость признаков и характеристик от конкретного класса порождает важнейшее требование к БД – поддержку данных с гибкой структурой, допускающей вариации типа, объема и содержания данных [9];

– промежуточное положение наноструктур между индивидуальной молекулой и веществом, откуда следует расширение номенклатуры свойств за счет переноса макроскопических характеристик на микромасштаб (механические свойства и теплопроводность УНТ и графена, фазовые переходы в кластерах, изменение фазовой диаграммы алмаз–графит при переходе к наночастицам);

– высокий уровень неопределенности данных, вплоть до полной невоспроизводимости измерений в одной или разных лабораториях. Среди источников неопределенности можно выделить

сильную зависимость от метода и условий синтеза, а также ряд неконтролируемых факторов: структурные дефекты, примеси на поверхности и т.п.

Размерный эффект. Универсальным фактором, определяющим специфику данных, является размерный эффект, проявляющийся в зависимости свойств от конечных размеров нанообъекта. Размерный эффект служит одним из основных источников неопределенности данных. Так, теплопроводность и электропроводность УНТ существенно зависят от их длины в результате перехода от баллистических к диффузионным механизмам переноса [8]. При этом на характерную длину, соответствующую переходу, влияют содержание и тип дефектов, что определяется методом и условиями получения. Для графенов коэффициенты переноса существенно зависят от продольного и поперечного размеров образца, а также от структуры края (хиральности). В отсутствие надежных сведений о размерах объекта, его структуре, хиральности и содержании дефектов неопределенность данных может быть весьма существенной. Так, результаты измерений [10] указывают на спад теплопроводности и электропроводности индивидуальной однослойной УНТ на 2–3 порядка при увеличении ее длины менее чем на 1%. В итоге длина объекта не характеризует его свойств без дополнительных сведений по условиям синтеза.

Для многослойных УНТ и графенов проявлением размерного эффекта служит также зависимость свойств от числа слоев n . Так, согласно [11], теплопроводность многослойного графенового листа уменьшается по мере роста n , достигая при $n > 4$ значения, соответствующего графиту. Для УНТ тенденция противоположна: тепло- и электропроводность образца возрастают с увеличением числа слоев [12].

Наряду с размерными эффектами, приходится учитывать неопределенность поперечных размеров. Например, определить тепло- и электропроводность, модули упругости и др. можно, только располагая значениями поперечных размеров объекта. Если толщина (ширина) объекта исчисляется одним или несколькими атомными слоями, возникает проблема, связанная с произвольным выбором значения этого параметра. Например, теплопроводность графена определяется из зависимости теплового потока через образец от градиента температуры [13], который вычисляется при известной толщине графенового слоя. Обычно ее принимают равной расстоянию между соседними слоями в кристаллическом графите 0.34 нм. Но возможно и альтернативное значение (характерный размер атома углерода), меньшее в 2–3 раза. Произвол в выборе толщины приводит к более чем 100%-ной неопределенности измеренного значения теплопроводности. Аналогичная проблема возникает при определении модуля Юнга УНТ [7], удельного растягивающего уси-

лия, отнесенного к относительному увеличению длины. Поскольку удельное усилие выражается через поперечное сечение образца, произвол в определении толщины стенки УНТ влечет и 100%-ную неопределенность в оценке модуля Юнга.

Ключевая роль размерного эффекта для наноматериала означает появление нового параметра состояния, в качестве которого принимается размер формирующей материал структурной единицы (кристаллита, коллоидной частицы и др.). Во многих случаях проявляется зависимость свойств и от более тонких деталей, например дисперсности (распределения по размерам), объемной доли $\Delta V/V$ межзеренных границ раздела и проч. [14]. Надежная идентификация наноматериала включает сведения о распределении параметров структурных единиц (в простейшем случае о распределении по размерам) и способе его получения. Примерами могут служить углеродные наноматериалы: тканеподобный материал из однослойных УНТ, многослойная графеновая бумага, пряжа из УНТ и т.п. При идентификации таких материалов следует учитывать, что составляющие их элементы характеризуются разбросом в значениях как геометрических, так и физических параметров. Характер распределения этих параметров, зависящий от метода и условий производства, прямо влияет на макроскопические (транспортные, механические и др.) характеристики такого материала. Важность детализации иллюстрирует пример [15] с изменением типа проводимости (с полупроводникового на металлический) пленки из однослойных УНТ после обработки азотной кислотой, которая приводит к удалению с поверхности присоединенных молекул или сорбированных радикалов, что радикально изменяет электронную структуру.

Высокая чувствительность к наличию на поверхности молекул или радикалов служит дополнительным источником неопределенности, поскольку присоединение радикалов к поверхности УНТ или графена изменяет электронные свойства, что сказывается на электрических характеристиках. Так, электропроводность чистого графенового листа на 2–3 порядка превышает значение, характерное для окисленного графена с содержанием кислорода на уровне 10% [16] за счет возникновения запрещенной зоны при окислении. Теплопроводность графена также характеризуется падающей зависимостью от числа присоединенных радикалов, которые являются центрами рассеяния для фононов, препятствуя их бесстолкновительному распространению вдоль образца. Иногда возможно удаление радикалов при термообработке или обработке химически активными веществами. В итоге геометрия и структура объекта не позволяют определить однозначно его свойства без привлечения надеж-

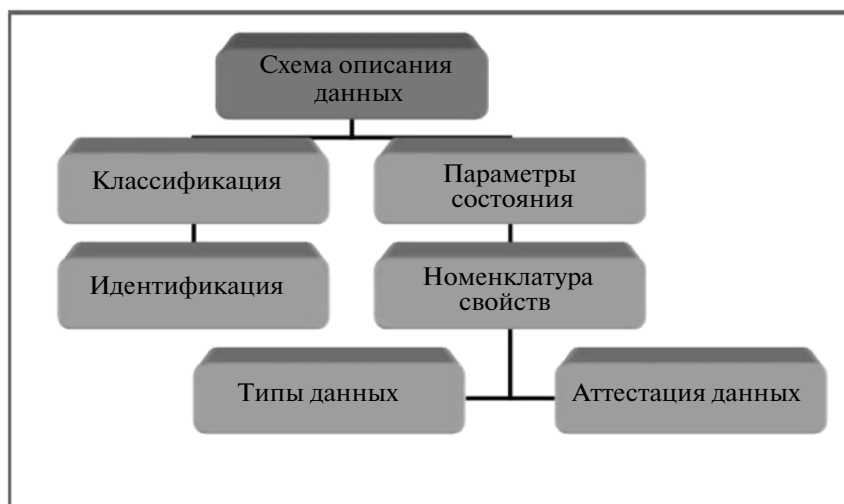


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая проектирование фонда данных.

ных данных о типе и количестве радикалов, присоединенных к поверхности.

Таким образом, измеряемым характеристикам нанообъектов присуща неустранимая неопределенность, связанная с атомарной структурой. Тем не менее запросы практики требуют, чтобы для наноструктур, как и для обычных материалов, проводилась экспертиза данных с учетом всех доступных сведений по размеру и структуре объекта, методу измерений, условиям синтеза и т.п. Подробнее вопросы аттестации данных будут рассмотрены в последнем разделе.

Многофакторность описания. Наряду с высокой неопределенностью, к общей характеристике данных можно отнести и многофакторность описания. Идентификация нанообъекта предполагает задание целого набора количественных и качественных признаков, определяющих структуру, размеры, морфологические особенности, метод синтеза и т.п. Аналогично данные по свойствам приобретают смысл только при развернутом описании метода измерений, состояния образца, внешней среды и других условий.

Подобная многофакторность характерна в целом для материалов, свойства которых всегда определяет целый комплекс факторов (технология, структурные особенности, влияние среды и т.п.), что радикально отличает материал от обычных соединений (или растворов), свойства которых определяет исходный состав и/или структурная формула [17]. Для проектирования материаловедческих БД была сформулирована концепция materials metrology [18], согласно которой результат измерения представим только в связке с данными по методу и объекту, а полнота этих данных определяет меру достоверности численных значений. Автор [18], исходя из опыта создания БД для сверхпроводников и керамики, выработал проце-

дуры для объективной аттестации качества данных по материалам любой природы. Значимость этих процедур только возрастает при переходе к объектам наномира, поскольку возрастает число экстра-факторов, определяемых методом синтеза и/или измерения: любой из них значительно сильнее сказывается на численных данных и функциональных зависимостях.

ОБЩИЙ ПОДХОД К ПОСТРОЕНИЮ СИСТЕМЫ ДАННЫХ

Опираясь на разработанные материаловедами процедуры [17, 18] и опыт конкретной работы по систематизации данных для наноструктур [4–8], можно предложить примерную схему формирования БД (рис. 1). Проектирование фонда данных идет по двум линиям: характеристика объектов и характеристика свойств. Первая из линий (слева) предполагает создание классификационной схемы, выделяющей классы наноструктур по совокупности признаков, в качестве которых приняты топологические характеристики, геометрические параметры, метод синтеза и т.п. После отнесения объекта к одной из ее рубрик возникает задача его детальной идентификации посредством ряда идентифицирующих признаков. Например, в рубрике для УНТ выделяемому объекту задаются диаметр, число слоев, индексы хиральности и сведения об условиях синтеза. В общем случае набор признаков различен для каждой из рубрик и охватывает достаточно большой набор характеристик: формулу мономерного звена и их число в наноструктуре/кластере, морфологические особенности, термическую предысторию, действие внешних факторов и т.п.

Вторая линия на рис. 1 (справа), иллюстрирует этапы работ при детализации сведений о свой-

ствах. Начальные этапы представляют выбор параметров состояния и номенклатуры свойств. Помимо температуры и давления, в качестве параметров могут рассматриваться данные по составу и дисперсности. Номенклатура свойств существенно зависит от класса объектов, а также от технологических задач, на решение которых нацелено создание фонда данных. Существенно, что для кластеров, нанотрубок и аналогичных структур номенклатура охватывает как молекулярные характеристики, так и типичные макроскопические свойства, что отражает промежуточное положение наноструктур. К примеру, нанотрубкам приписывают механические характеристики, присущие конструкционным материалам [7], или адсорбционные свойства, типичные для пористого материала [6].

Специфика объекта и форма представления в источнике определяют тип и формат данных, принимаемых на этапе подготовки исходного материала. Всегда целесообразно хранить, наряду со справочными (критически оцененными), исходные данные в том виде, как они приведены в источнике, тем более что для наноструктур наблюдается исключительный разнородный в форме представления. Основными являются три формы: табличная, математические выражения, графическая.

Независимо от формы представления данные в любой БД всегда сопровождаются метаданными [19], т.е. описательной информацией о структуре и смысле данных. Разъясняя содержание, метаданные определяют названия, обозначения, единицы измерения, метод измерения/оценки, наконец, форму представления физической величины и ее неопределенности. Представление данных – многозначное понятие, охватывающее детали в определении свойства, используемые типы данных, набор измерений для многомерных данных с указанием их типов и значений. Детализация необходима, поскольку нередко определение свойства связано с контекстом: метод измерения, модель, область применения и т.п. Характерный пример – твердость материала, определяемая по методу измерения (твердость по Кнупу, Викерсу, Роквеллу и т.д.). Множественность в определении термодинамических свойств связана с выбором стандартного состояния, начала отсчета, температурной шкалы. Метаданные сопровождают также сведения о неопределенности, поскольку достаточно многообразны способы их оценки и представления: абсолютная и относительная ошибка, одна оценка на весь набор или отдельно для каждой опытной точки, с включением доверительного интервала при заданном уровне значимости. Последним этапом является аттестация данных – интегрирующая совокупность сведений, представленных по отдельности в массивах содержательной информации и метаданных.

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНООБЪЕКТОВ

Общепризнанной классификации нанобъектов пока не создано. Простую схему предложил Суздалев [14]. Он разделил мир наноструктур на изолированные нанокластеры и нанокластерные системы (материалы), а множество кластеров – на 6 типов, ориентируясь только на метод синтеза: молекулярные лигандные, газофазные безлигандные, коллоидные, твердотельные, матричные, пленочные. Все виды фуллеренов и УНТ тогда попадают в класс газофазных безлигандных кластеров. Вместо простого разбиения наноструктур на материалы и кластеры, авторы [20] выделяют четыре типа объектов, ориентируясь на число измерений, для которых характерен макроскопический масштаб. Это число может принимать четыре значения, $K = 0, 1, 2, 3$. Значение $K = 0$ соответствует кластеру, протяженность которого по любому измерению не превышает 100 нм. Напротив, значение $K = 3$ принадлежит макроскопическому веществу, т.е. наноматериалу. Приставка “нано” в этом случае обозначает лишь размер структурного элемента, формирующего данный материал. Промежуточные значения $K = 1, 2$ соответствуют одномерным и двумерным структурам.

Для структурных элементов, из которых образован объект классификации, размерность может принимать только три значения, $L = 0, 1, 2$. Тогда класс объектов, сформированных из элементов одного типа, определяет “наноформула” вида KDL , а из элементов нескольких типов – $KD\{L, M, N, \dots\}$, притом что $K \geq \max\{L, M, N, \dots\}$. Все кластеры вида C_N , образованные из химической формы C (атома углерода), попадают в один класс $0D0$, поскольку размерность $K = 0$ относится и к самому кластеру, и к мономерному звену. Образованные из этого элемента нанотрубка или графен определяются тогда формулами $1D0$ и $2D0$. Число классов этой классификации всегда конечно. Так, например, при использовании трех структурных элементов, число классов, определяемых “наноформулой” $KD\{L, M, N\}$, исчерпывается значением 36 [20].

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА

Схема классификации позволяет отнести объект к одной из ее рубрик, после чего возникает задача идентификации, т.е. однозначного выделения объекта из класса подобных (УНТ, графены, кластеры и т.п.), которые заполняют рубрику классификационной схемы. Так, выделение объекта в пределах класса, определяемого топологической наноформулой, требует задать признаки, конкретизирующие химический состав, размер, структуру и т.п. Например, для кластера A_N топологическую формулу $0D0$ требуется дополнить химической формулой мономера A , их числом в

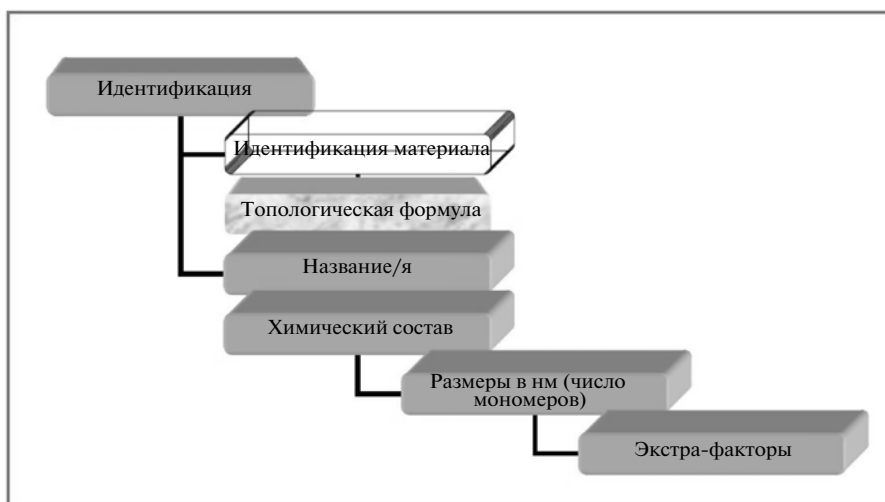


Рис. 2. Примерная схема представления данных для идентификации объекта.

кластере N и символом точечной группы симметрии (D_{3h} , T_d , O_h etc). Именно так представлены данные для глобальных минимумов атомных и молекулярных кластеров, собранные в БД [21].

Подобная идентификация оказывается непрактичной, когда число N достигает 10^3 – 10^4 ; более оправданными характеристиками являются размер кластера, указатель на вид кристаллической решетки и морфологические особенности. Характерный пример дает представление результатов моделирования для нескольких семейств углеродных кластеров [22]. Идентификация достигается здесь только указанием диаметра кластера в нм и характерной структуры: *bucky-diamonds* (частицы с алмазоподобным ядром, покрытым фуллереновой оболочкой), икосаэдрические кластеры, фуллерены и фуллереноподобные структуры (клетки и луковички). Несколько типов нанокластеров приходится учитывать при синтезе детонационных наноалмазов [23, 24]. В зоне реакции появляются частицы нанографита, наноалмаза и наноалмаза, покрытого графитовой оболочкой. Каждый из них определяется диаметром, а последний тип характеризуется к тому же толщиной оболочки.

Другой обширный класс наноструктур – нанотрубки. Эти объекты попадают в класс, который определяется топологической формулой $1D0$ и в пределах которого конкретный объект выделяется указанием химической формулы мономера (C, BN, BeO), индексов хиральности, диаметра и числа слоев. Помимо этого, для точной идентификации привлекаются сведения о структурных дефектах, состоянии поверхности и прочих факторах, определяемых условиями синтеза. Приведенные примеры показывают, что система идентификации не может быть задана априорно, т.е. без учета особенностей каждого из классов наноструктур.

Идентификация наноматериалов несколько сложнее, поскольку приходится конкретизировать исходный материал (матрицу) без учета наноразмерных включений, а также и сами эти включения. Для материалов есть довольно общая рекомендация [25], которая содержит такие признаки, как класс материалов, промышленная марка, химический/фазовый состав, геометрия образца, виды обработки и т.п. Для характеристики наноразмерных включений, естественно, применимы те же идентификаторы, что и для изолированных наноструктур, а также их объемная или весовая доля, дисперсность, объемная доля межзеренных границ раздела и проч. [14]. В целом, идентификация наноструктур должна удовлетворять двум требованиям: использованию большого набора признаков, определяющих размеры, химический состав, структуру и прочие факторы, и возможности смены набора признаков при переходе от одного класса наноструктур к другому.

На рис. 2 и 3 указан “остов”, примерный перечень блоков данных, используемых для идентификации объектов. Прозрачный вид первого из них (“идентификация материала”) подчеркивает, что для макроскопических объектов необходима дополнительная система признаков, например сведения о кристаллической фазе. Последний из блоков (“экстра-факторы”, рис. 3) детализирует сведения о выбранном объекте и конкретном образце, включая сведения о структуре, факторах влияния, условиях синтеза и проч. Структура и тип данных каждого из блоков варьируется в зависимости от типа наноструктуры, что предполагает использование концепции полуструктурированных данных [9].

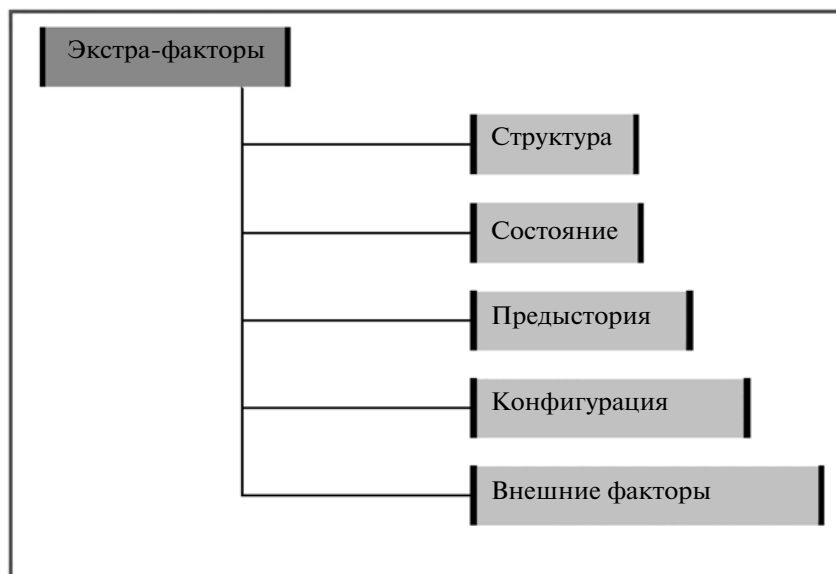


Рис. 3. Содержание блока данных “экстра-факторы”.



Рис. 4. Схема, иллюстрирующая процедуры аттестации данных.

АТТЕСТАЦИЯ ДАННЫХ

Схематизация процедур. Аттестация данных (АД) – совокупность процедур, включающая многоплановую экспертизу представленных данных и заканчивающаяся итоговой оценкой неопределенности в виде значения погрешности и присвоения данным определенной категории достоверности. В более сложных случаях достаточно, чтобы итогом аттестации было решение, принятое по набору критериев о приемлемости набора данных [18].

Согласно упрощенной схеме на рис. 4, первый этап экспертизы включает три оценки, определяющие полноту, согласованность и воспроизводимость данных. Первая должна дать ответ на во-

прос, достаточно ли полно отражена в данных идентификация (спецификация) объекта. Ее вклад в оценке качества следует из того, что данные по свойствам не имеют ценности и смысла без детальной идентификации объекта. Полнота идентификации означает, что известны значения всех идентифицирующих признаков и заполнены блоки, схематично указанные на рис. 2.

Вторая процедура при АД (рис. 4) дает ответ на аналогичный вопрос, касающийся сведений о методе измерения/оценки данных. Развитие нанотехнологий оказалось возможным в результате использования целого арсенала современных физических методов, позволяющих определить структурные характеристики образца и его химический состав. К ним относятся электронная

(ионная) микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), методы электронной спектроскопии (оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия электронных потерь) и многие другие. Конечная цель в описании метода состоит в том, чтобы представить достаточную информацию для сопоставления разных результатов и оценки их достоверности. Достаточная информация о методе позволяет оценить его надежность с учетом того, что любой из методов имеет характерный для него диапазон условий, где он может применяться.

Широкое привлечение, наряду с экспериментальными данными, корреляций или теоретических методов (преимущественно методов квантовой химии) требует, чтобы и на них распространялись оценки, касающиеся достоверности и полноты. Как правило, для этого приводят общепотребительное название метода и его версии программной реализации, параметров модели и прочие детали. Например, при детализации данных по энергетике углеродных кластеров [22] указано, что они получены моделированием, основанным на self-consistent and environment-dependent (SCED) гамильтониане, в сочетании с линейной комбинацией атомных орбиталей. Детализация метода предполагает также, что задан набор так называемых оптимизированных параметров углерода. Существенным моментом в описании и оценке достоверности теоретического метода является сопоставление результата с данными экспериментов и/или альтернативных расчетов.

Третья процедура из отмеченных на рис. 4 дает заключение о воспроизводимости измерений, т.е. повторении одиночного наблюдения в пределах одной или разных лабораторий. Более высокий уровень достоверности проверяется по корреляции с другими измерениями, теоретическими или феноменологическими моделями. В сочетании с качественной оценкой сведений по объекту и методу исследований воспроизводимость является основой для итоговой оценки неопределенности. При создании БД удобна формализация качественных (интуитивных) характеристик посредством введения индикаторов, например, с выделением трех уровней качества (высокий, средний, низкий), определяющих полноту сведений об объекте, методе, а также воспроизводимости данных.

Численная и качественная оценки неопределенности. Помимо качественной необходима численная оценка неопределенности данных. Многообразие типов и форм наноструктур (даже если ограничиться наноглеродом), методов их синтеза и исследования, приводит к необходимости использовать несколько вариантов оценки неопределенности.

Первый из них применим при оценке результатов, на которых слабо сказывается специфика наноразмерного объекта. Так, все публикации по

термодинамическим свойствам фуллеренов и фуллеритов представляют результаты в той же форме, что принята в термохимии традиционных соединений. Использование калориметрических методов в сочетании с типовыми оценками молекулярных постоянных позволяет использовать обычные способы оценки неопределенности, например в виде среднеквадратичной оценки [26]. Метаданные детализируют характер статистической оценки. К ним относятся среднеквадратичная погрешность, доверительный интервал при заданном уровне значимости, комбинированная оценка, включающая погрешности зависимой и независимой переменной. Применительно к наноструктурам, как правило, ограничиваются среднеквадратичной оценкой с указанием типа (абсолютная или относительная).

Второй вариант оправдан в условиях “неустрашимой неопределенности”, связанной с размерным эффектом или сильным влиянием метода синтеза. Эксперт, ответственный за наполнение БД, принимает во внимание возможные конкретные методы в сочетании с данными по воспроизводимости его результатов. В итоге он может предложить оценку неопределенности в виде интервала значений с указанием нижней и верхней границ, но без детализации вероятностного закона распределения в пределах интервала.

Третий вариант применим при использовании теоретических методов расчета, прежде всего методов квантовой химии. Специфика наноструктур состоит в том, что объем публикуемых данных, полученных расчетно-теоретическими методами, постоянно нарастает одновременно с увеличением точности и надежности. Показателями неопределенности здесь служат систематическая погрешность, присущая каждому из методов и обычно присутствующая в публикации, и качественная оценка воспроизводимости (согласованности), получаемая из сопоставления с аналогичными расчетами или доступными экспериментальными данными. Итогом, как и в предыдущем варианте, служит экспертная оценка в виде интервала значений.

Категории достоверности данных. По индикаторам качества в сочетании с численной оценкой неопределенности можно выделить различные категории данных, аналогично тому, как это сделано для обычных материалов [18]. В таблице приведены условия отнесения данных к одной из восьми категорий, определяющих уровень достоверности. По три категории достоверности отведено для экспериментальных (категории 1–3) и расчетно-теоретических (категории 4–6) данных. Например, экспериментальным данным можно присвоить категорию 1 при известной статистической погрешности (обычной при исследовании макроскопических объектов) и высоком уровне каждого из индикаторов качества. В более сложном случае (проявление размерного эффекта) такой же уро-

Предложенные категории данных для наноразмерных объектов

№	Категория данных	Условия отнесения данных к данной категории
1	Экспериментальные, высокого уровня достоверности	Наличие данных о статистической (или интервальной) оценке неопределенности при высоком уровне каждого из индикаторов качества.
2	Экспериментальные, среднего уровня достоверности	Наличие данных о статистической (или интервальной) оценке неопределенности при среднем уровне хотя бы одного из индикаторов качества.
3	Экспериментальные, низкого уровня достоверности	Наличие данных о статистической (или интервальной) неопределенности при низком уровне хотя бы одного из индикаторов качества. Отсутствие сведений о неопределенности.
4	Теоретические (оцененные), высокого уровня достоверности	Наличие данных о систематической погрешности при высоком уровне каждого из индикаторов качества.
5	Теоретические (оцененные), среднего уровня достоверности	Наличие данных о систематической погрешности при среднем уровне хотя бы одного из индикаторов качества.
6	Теоретические (оцененные), низкого уровня точности	Наличие данных о систематической погрешности при низком уровне хотя бы одного из индикаторов качества. Отсутствие сведений о систематической погрешности.
7	Коммерческие	Некоторый объем данных о свойствах, включенный в документацию, предоставляемую производителем или поставщиком продукта.
8	Типичные	Типичные величины, принятые из литературы, без указания уровня достоверности. Они 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.

вень достоверности присваивается при оценке неопределенности в виде интервала значений и тех же значениях индикаторов качества.

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 (категории 4–6).

Потребности практики вынуждают привлекать и другие категории данных: коммерческие и типичные. К первым относятся данные, сопровождающие поставляемую на рынок продукцию (например, фуллерен или УНТ, которые производятся в промышленных масштабах). К категории типичных отнесены литературные данные, представленные без указания их достоверности, состояния 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 данные представлены без оценки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложены общие принципы построения системы данных по свойствам наноразмерных объ-

ектов, реализация которых может обеспечить проектирование компьютерной БД [1, 9]. Такое построение включает формирование логической структуры данных, адаптированной к особенностям объектов, и аттестацию данных с оценкой неопределенности и присвоением данным соответствующей категории достоверности. При формировании структуры данных эксперт определяет необходимый набор идентификаторов и номенклатуру свойств, указывая для каждого из атрибутов тип и формат данных. Требования к структуре данных, обусловленные спецификой наноразмерных объектов, полностью соответствуют концепции полуструктурированных данных [9, 19], чья логическая структура подвержена вариациям при переходе между записями. Их преимущество в том, что эти данные не имеют жесткой и априорно заданной структуры.

Для проектирования соответствующих БД создан ряд технологий, например использующих XML [27]. Предложенная в работах [1, 9] технология использует свободно-распространяемую БД PostgreSQL [28, 29]. Ее особенность в том, что она сочетает традиционную (реляционную) модель с задачей хранения данных, обладающих нечеткой (варьируемой) структурой. Технологические возможности PostgreSQL оказались вполне достаточными для создания БД по свойствам наноматериала [1], несмотря на исключительное многообра-

зие структур и материалов, относящихся к этому классу.

Наряду с вариацией структуры, особенностью численных данных для нанобъектов является исключительно высокий уровень неопределенности, что и послужило основанием предложить определенную процедуру, которая формализует аттестацию данных, сводя ее к назначению индикаторов качества и присвоению данным категории достоверности (по таблице). Изложенная концептуальная схема допускает настройку на произвольный класс наноразмерных объектов, с возможностью изменить (или расширить) классификационную схему, принципы идентификации, номенклатуру свойств и процедуры аттестации. Существенно, что предложенное программное обеспечение позволяет эксперту осуществлять эту настройку, не располагая специальными знаниями по технологии БД.

Авторы выражают благодарность Э.Е. Сону за полезное обсуждение работы. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-08-00623).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Систематизация данных по физико-химическим свойствам и применению углеродных наноструктур // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 869.
2. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 169 с.
3. Hu Y., Shenderova O.A., Brenner D.W. Carbon Nanostructures: Morphologies and Properties // J. Comput. Theor. Nanosci. 2007. V. 4. № 2. P. 199.
4. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945.
5. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401.
6. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191.
7. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и родственных материалов // УФН. 2007. Т. 177. № 3. С. 233.
8. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. 2009. Т. 179. № 3. С. 225.
9. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Фокин Л.Р. Логическая структура физико-химических данных. Проблемы стандартизации и обмена численными данными // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 1. С. 20.
10. Brown E., Hao L., Gallop J.C., Macfarlane J.C. Ballistic Thermal and Electrical Conductance Measurements on Individual Multiwall Carbon Nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. 023107.
11. Ghosh S., Bao W., Nika D.L. et al. Dimensional Cross-over of Thermal Transport in Few-Layer Grapheme // Nature Materials. 2010. V. 9. № 7. P. 555.
12. Li H.J., Lu W.G., Li J.J., Bai X.D., Gu C.Z. Multichannel Ballistic Transport in Multiwall Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. 086601.
13. Nika D.L., Pokatilov E.P., Askerov A.S., Balandin A.A. Phonon Thermal Conduction in Graphene: Role of Umklapp and Edge Roughness Scattering // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. 155413.
14. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: URSS, 2009. 589 с.
15. Han Z.J., Ostrikov K. Controlled Electronic Transport in Single-Walled Carbon Nanotube Networks: Selecting Electron Hopping and Chemical Dopping Mechanisms // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. 233115.
16. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. et al. High-Yield Production of Grapheme by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite // Nature Nanotechnology. 2008. V. 3. № 9. P. 563.
17. Manual on the Building of Materials Databases. ASTM Manual Series: MNL 19 / Ed. Newton C.H. Philadelphia: ASTM, 1993.
18. Munro R.G. Data Evaluation, Theory and Practice for Materials Properties. SP960-11. Materials Science and Engineering Laboratory. U.S. Department of Commerce. NIST. 2003.
19. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Роль метаданных в создании и использовании информационных ресурсов о свойствах веществ и материалов // Научно-техническая информация. Сер. 1. Организация и методика информационной работы. 2008. № 11. С. 13.
20. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. New Dimensionality Classifications of Nanostructures // Phys. E. 2008. V. 40. № 7. P. 2521.
21. Cambridge Cluster Database of Global Minima (<http://www.wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>).
22. Yu M., Chaudhuri I., Leahy C., Wu S.Y., Jayanthi C.S. Energetics, Relative Stabilities, and Size-Dependent Properties of Nanosized Carbon Clusters of Different Families: Fullerenes, Bucky-Diamond, Icosahedral, and Bulk-Truncated Structures // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. 184708.
23. Даниленко В.В. Особенности конденсации углерода в детонационной волне и условия оптимального синтеза наноалмазов // Сверхтвердые материалы. 2006. № 5. С. 9.
24. Даниленко В.В. Энергетика частиц детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. 2006. № 6. С. 3.
25. Moniz B. Nomenclature and Current Standards for Identification of Engineering Materials // Manual on the Building of Materials Databases. ASTM Manual Series: MNL 19 / Ed. Newton C.H. Philadelphia: ASTM, 1993.
26. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
27. Коголовский М.Р. Энциклопедия технологий баз данных. М.: Финансы и статистика, 2002. 798 с.
28. Бартунов О. Что такое PostgreSQL? (http://www.citforum.ru/database/postgres/what_is/). 2005.
29. Шенинг Г.Ю., Гейвинде Э. Разработка WEB-приложений на PHP и PostgreSQL. Руководство разработчика и администратора. М.: ДИАСОФТ, 2003. 598 с.