

ВВЕДЕНИЕ

В процессе развития науки и техники создаваемые технические системы и устройства становятся все более сложными. Широкое внедрение компьютеризации в условиях научно-технического прогресса обеспечивает рост производительности труда в различных областях производства.

Развитие микроэлектроники, переход на нанотехнологии требует использования различных углеродных соединений. Внедрение таких соединений сдерживается сложностью проектирования процесса производства, отсутствием моделей и способов его оценки на отдельных стадиях разработки. Поэтому актуальна разработка элементов автоматизированных систем проектирования, включающая комплекс методических средств и моделей, а также способов оценки качества проекта в целом.

Одним из наиболее мощных средств для исследования и проектирования технических систем является моделирование. Использование моделирования, начиная с ранних стадий проектирования, и постепенное накопление информации за счет уточнения и детализации модели позволяет говорить о расширяемой адаптивной модели всего цикла проектирования. Соответственно, при анализе различных свойств объекта проектирования (ОП) модельное представление должно формироваться наиболее подходящим для этой цели образом, независимо от конкретного процесса или этапа проектирования, и сохранять все требуемые свойства проектируемого объекта.

Для заметок

- математические модели формирования углеродных нанотрубок и фуллеренов;
- алгоритмы, предназначенные для разработки информационной системы поддержки принятия решений при проектировании процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов;
- технические решения устройств, предназначенных для формирования углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Кроме того, в работе рассмотрены вопросы контроля качества при производстве данных материалов.

Издание предназначено для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами микро- и наноинженерии в электронном машиностроении.

Настоящая монография может быть также рекомендована аспирантам вузов и студентам, обучающимся по специальности 210107 – «Электронное машиностроение» и направлению подготовки бакалавров и магистров 210100 – «Электроника и наноэлектроника» профиля подготовки «Микро- и наноинженерия в электронике».

Коллектив авторов благодарит к.т.н. Рeутову Марию Вячеславовну за помощь в подготовке данной монографии.

Для заметок

Информационная система поддержки принятия решений при проектировании оборудования играет роль мощного средства, эффективное применение которого невозможно без разработки комплекса методических указаний и инструкций, регламентирующих последовательность этапов и используемых на каждом этапе. Поскольку на каждом этапе автоматизированного проектирования осуществляются различные операции с материальными и нематериальными (информационными) объектами, а также возникает проблема наиболее эффективного распределения этих операций во времени и оптимального соотнесения в пространстве с целью экономии трудовых и материальных ресурсов, то представляется целесообразной необходимость разработки и отработки технологии автоматизированного проектирования [1].

Процесс проектирования оборудования начинается со сбора информации о спроектированных разновидностях объекта, результатах выполненных научно-исследовательских работ, сбора данных об испытаниях аналогов, условиях снабжения материалами и т.д. На основании анализа требований к техническим характеристикам, условий изготовления и эксплуатации, выявления тенденций развития оборудования для производства наноматериалов составляется и корректируется исходное техническое задание на проектирование [1].

Реализация технологии автоматизированного проектирования оборудования для производства наноматериалов предъявляет к разрабатываемой системе комплекс следующих требований:

- Наличие автоматизированного рабочего места проектировщика;
- наличие математической модели;
- возможность формулировать ТЗ на проектирования в понятной форме для проектировщика;

5.2. Метод Саати в задаче принятия решения при практической реализации автоматизированного проектирования процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.....	151
5.3. Выбор оптимального варианта технологического решения с учетом себестоимости научно-технической продукции.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
ЛИТЕРАТУРА.....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РАСЧЁТНЫЕ ДАННЫЕ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ.....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. РАСЧЁТ СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОДУКЦИИ.....	178
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	183
ОГЛАВЛЕНИЕ	194

фундаментальных закономерностей, определяющих физико-химические особенности формирования наноразмерных структур (структур с размером от единиц до десятков нанометров, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), их электронные и оптические свойства. Исследования в областиnanoэлектроники важны для разработки новых принципов, а вместе с ними и нового поколения сверхминиатюрных быстродействующих систем обработки информации [2].

Можно выделить три направления развития нанотехнологий, тесно связанные между собой:

- изготовление электронных схем (в том числе объемных) с активными элементами, чьи размеры сравнимы с размерами единичных молекул или атомов;
- разработка и изготовление наномашин, т.е. механизмов роботов величиной с молекулу, использование которых открывает перед человечеством невиданные перспективы;
- непосредственная манипуляция атомами и молекулами и «сборка» из них всевозможных материалов. Эта задача в свою очередь распадается на две концепции. Первая – перестройка имеющихся структур (например, перестроив порядок атомов в графите, можно «изготовить» алмаз). Вторая – сборка большего из меньшего (так, используя молекулы воды и углекислого газа, можно «изготовить» из них сахар или крахмал, как это делают растения) [3].

На основе наноструктур возможно создание новых материалов с заранее заданными свойствами – более прочных, лёгких, твёрдых и экологичных по сравнению с известными. Наноструктурированные углеродные и керамические материалы в десятки раз более прочные, чем сталь, могут быть использованы в промышленности и транспорте, полимерные материалы в три раза более прочные и примерно на 100°C

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	6
1.1. Автоматизированное проектирование процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.....	6
1.2. Применение углеродных наноматериалов и технологий на их основе.....	8
1.3. Определение основных признаков и свойств углеродных нанотрубок и фуллеренов.....	26
1.4. Методы получения углеродных нанотрубок и фуллеренов.....	36
1.5. Аналитическая процедура Саати в автоматизированном проектировании.....	55
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ СОЗДАНИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ.....	63
2.1. Схема процесса автоматизированного проектирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.....	63
2.2. Алгоритмы и методики моделирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.....	69
2.3. Математические модели объектов проектирования.....	74
2.4. Имитационное моделирование процессов функционирования проектируемых технических систем.....	85

Делаются попытки создания компьютерной памяти на основе нанотрубок. Элементы памяти, в этом варианте, должны состоять из коротких отрезков закрытых нанотрубок диаметром порядка 1,4 нм. Внутри каждой нанотрубки находится молекула C_{60} , содержащая ион щелочного металла. Под действием электрического поля такая молекула сможет перемещаться в одну (бит 0) или в другую (бит 1) сторону вдоль нанотрубки. Оценки показывают, что для перемещения молекулы, то есть для переключения состояния "0"-“1”, потребуется время около 4 пс, что на порядок меньше, чем у обычных переключающих элементов [4].

Международная группа ученых показала, что нанотрубки можно использовать для создания «искусственных мускулов», которые при одинаковом объеме могут быть втрое сильнее биологических, не боятся высоких температур, и многих химических реагентов [6].

Нелинейные оптические свойства фуллеренов, введенных в жидкое или твердофазное вещество (матрицу), позволяют создать высокоэффективные устройства для защиты глаз и приборов от поражения оптическим излучением. К таким устройствам предъявляются сложные требования:

- для того, чтобы не ухудшать условия наблюдения при умеренных уровнях освещенности, фильтр должен обладать высокой прозрачностью ($0,9 \div 0,98$) при низкой интенсивности оптического потока в широкой полосе спектра ($400 \div 800\text{нм}$),
- чтобы надежно защитить глаза или оптические приборы от внезапной вспышки света, время реакции на изменение интенсивности облучающего потока должно быть минимально (не более нескольких наносекунд),
- коэффициент поглощения должен меняться в широком диапазоне (вплоть до нескольких порядков),

4. разработка методов контроля качества наноматериалов на этапах технологического производства, при исследовании их свойств, испытаниях, оценке экспериментальных характеристик и показателей надёжности;
5. анализ системы управления качеством в процессе производства, направленный на повышение экономической эффективности;
6. разработка стандартов предприятия электронной техники, регулирующих выпуск продукции.

Внедрение данных принципов на российских предприятиях позволит создавать высококачественные научно-ёмкие электронные нанокомпоненты, предназначенные для использования в различных отраслях промышленности.

Автоматизированная информационно-управляющая система управления качеством производства наноматериалов

Любое современное российское предприятие стоит перед задачей обеспечения надежного управления и хранения всего объема разнородной информации, которая появляется и используется в процессе технической подготовки производства продукции, а также в течение всего жизненного цикла изделия. Эта информация может возникать в различных информационных системах, действующих на предприятии. С точки зрения любого потребителя информации, на каждом этапе жизненного цикла изделия требуемую для работы информацию необходимо получать в нужное время, в нужном виде и степени детализации и в конкретном месте. Такую организацию информационного пространства предприятия принято называть CALS-технологиями.

На сегодня термин «CALS» интерпретируется как Computer Aided Life Support, что предполагает компьютерное сопровождение всего жизненного

Пленки C₆₀ и C₇₀ проявляют высокую чувствительность в указанных диапазонах длин волн актиничного излучения. При облучении пленки фуллеренов имеют место два фотохимических эффекта. Во-первых, это образование C—C связей между молекулами фуллеренов в отсутствии кислорода. Во-вторых – это так называемая фотоиндуцированная диффузия кислорода в решетку фуллерена. Оба эти эффекта ведут к потере растворимости пленок фуллерена в ароматических растворителях, например, в толуоле. Применение пленки фуллерена в качестве литографической маски позволило достигнуть нанометровых разрешений [4].

Другой пример использования нанотрубки – «насаживание» ее на острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу (для заточки используются электрохимическое травление и бомбардировка тяжелыми ионами), однако, по атомным меркам подобная заточка все равно достаточно «грубая». Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. Прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место [5].

Целесообразно использовать зонды из нанотрубок с целью повышения величины межатомного взаимодействия между вершиной зонда и подложкой, что увеличивает размеры области взаимодействия. Наиболее эффективным способом локализации является использование трехмерного потенциального барьера, создаваемого на конце нанотрубки [5].

Применение нанотрубок в качестве острийных зондов позволяет повысить достоверность получаемой информации благодаря большому отношению диаметр/длина трубки [4].

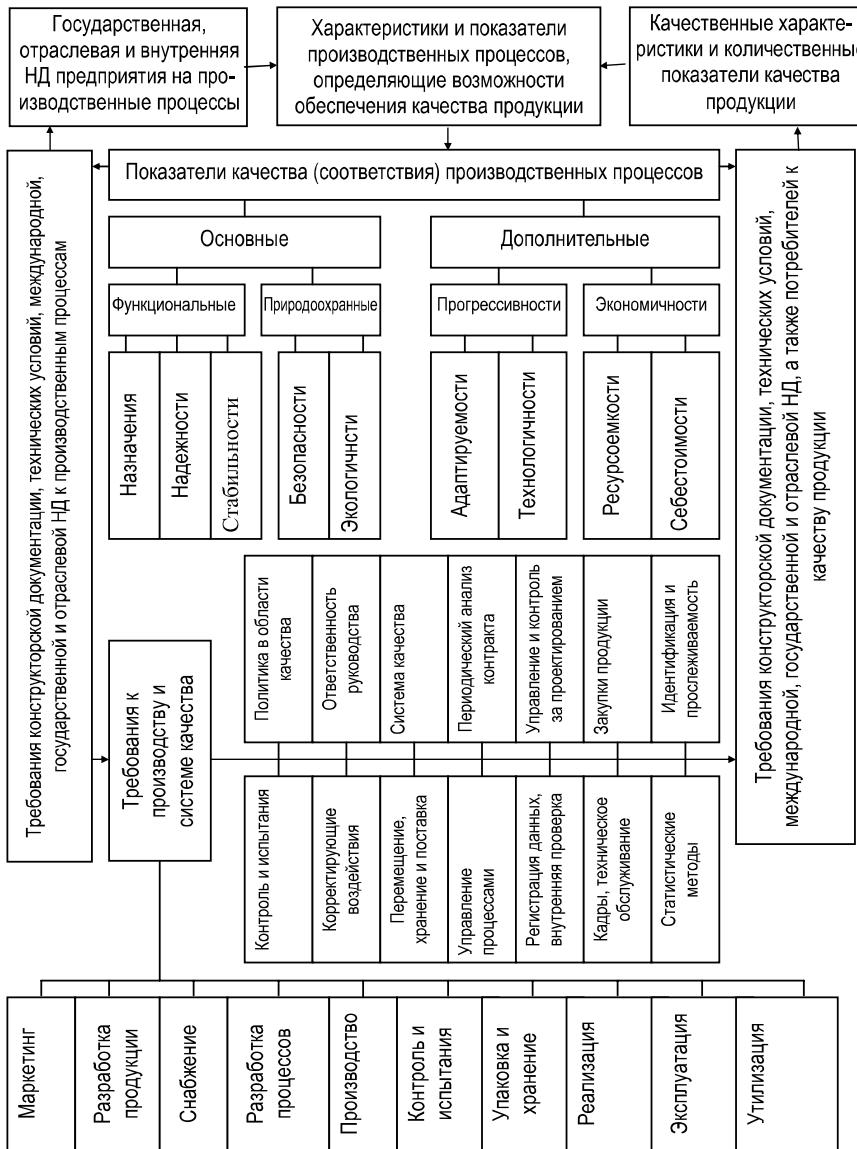


Рис. П3.3. Основные требования к процессу производства продукции в нормативной и технической документации

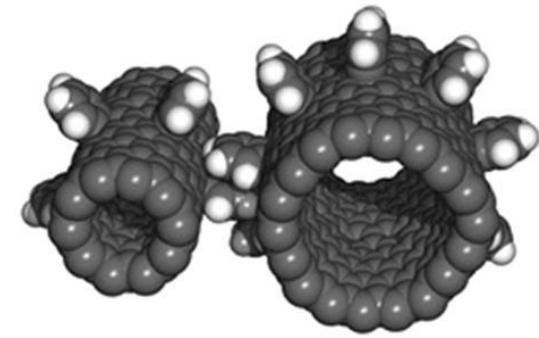


Рис. 1.1. Зубчатая передача на основе нанотрубок [8]

шарикоподшипнике. Другими словами, молекулы фуллеренов обеспечивают частичный переход от трения скольжения к трению качения и препятствуют массопереносу вещества под действием сил трения. Высокая механическая прочность молекул снижает вероятность возникновения задиров и уменьшает т.н. «выработку контактирующих поверхностей» [4].

Использование фуллеренов в смазочных маслах позволяет увеличить давление на трущиеся поверхности в 1,5÷2 раза, снизить работу сил трения в 2÷2,5 раза, более чем вдвое уменьшить объемный износ трущихся поверхностей [4].

Применение фуллеренсодержащих присадок к твердым смазкам приводит к еще более ощутимым положительным результатам. Так, например, добавление фуллеренсодержащей сажи в твердую смазку тяжелонагруженных подшипников полуосей электропоездов метрополитена увеличило срок эксплуатации подшипников с 6 месяцев до 2 лет.



Рис. П3.2. Управление качеством продукции

По мнению отечественных и зарубежных специалистов, качество продукции закладывается в конструкторской и технологической документации, и та, и другая должны соответствующим образом оцениваться.

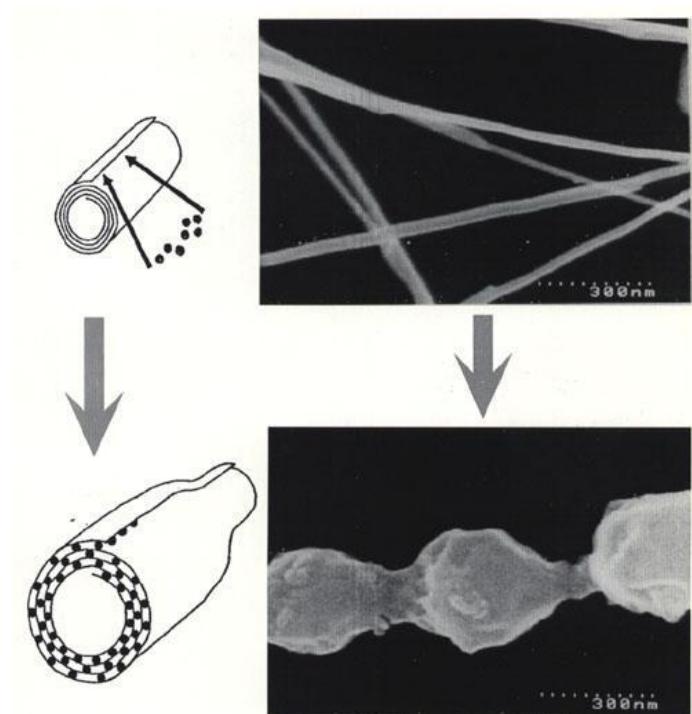


Рис. 1.2. Внедрение частиц в нанотрубы-рулоны

такого способа хранения материала по сравнению с традиционными, сопровождаемыми значительными утечками радиоактивных материалов.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту,

обслуживании».

3. ИСО 9002 «Система качества. Модель для обеспечения качества при производстве и монтаже».

4. ИСО 9003 «Система качества. Модель для обеспечения качества при окончательном контроле и испытаниях».

В соответствии со стандартом ИСО жизненный цикл продукции включает одиннадцать этапов:

1. Маркетинг, поиск и изучение рынка.
2. Проектирование и разработка технических требований, разработка продукции.
3. Материально-техническое снабжение.
4. Подготовка и разработка производственных процессов.
5. Производство.
6. Контроль, проведение испытаний и обследований.
7. Упаковка и хранение.
8. Реализация и распределение продукции.
9. Монтаж и эксплуатация.
10. Техническая помощь и обслуживание.
11. Утилизация после использования.

Перечисленные этапы представляются в литературе по менеджменту в виде «петли качества» (рис. П3.1).

Таким образом, обеспечение качества продукции – это совокупность планируемых и систематически проводимых мероприятий, создающих необходимые условия для выполнения каждого этапа петли качества, чтобы продукция удовлетворяла требованиям к качеству.

Управление качеством включает принятие решений, чьему предшествует контроль, учёт, анализ.

с хиральностью (7,1) является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. То есть, такая нанотрубка представляет собой аналог барьера Шоттки (металл-полупроводник). Аналогичным образом в результате внедрения дефекта могут быть получены гетеропереходы полупроводник-полупроводник с различными значениями ширины запрещенной зоны. Тем самым нанотрубка с внедренными в нее дефектами может рассматриваться как вентильный элемент рекордно малых размеров. Задача внедрения дефекта в идеальную структуру однослойной нанотрубки представляет определенные технические трудности, однако, не является непреодолимой проблемой [4].

Группа концентрических нанотрубок, вложенная внутрь другого набора трубок, может скользить назад и вперед миллиард раз в секунду. Такой гигагерцевый осциллятор мог бы стать большим прорывом в области нанотехнологий, послужив основой для таких устройств, как сверхбыстрые оптические фильтры и наноантенны [15].

Если вытянуть внутреннюю часть концентрического набора углеродных нанотрубок и отпустить, то такой "поршень" (рис.1.4) начнет колебаться назад и вперед на гигагерцовых частотах - быстрее, чем любой другой механический осциллятор.

Большие надежды исследователи возлагают на создание технологии получения нанопроводников, заключенных внутрь однослойных нанотрубок. Решение этой проблемы, а также родственных ей проблем создания на основе таких проводников электронных схем может привести к уменьшению минимальных размеров элементов микроэлектронных устройств на один -два порядка и, в конечном счете, к очередному скачку в технологиях обработки и передачи информации [4].

аспект качества называют **качеством соответствия техническим условиям**.

На втором этапе оценивается качество конструкции. Качество может отвечать техническим требованиям фирмы на конструкцию изделия, однако, сама конструкция может быть как высокого, так и низкого качества.

На третьем этапе качество означает ту степень, в которой работа или функционирование услуг (товаров) фирмы удовлетворяет реальные потребности потребителей. Товары фирмы могут соответствовать внутренним техническим условиям; сама конструкция изделия может быть выдающейся; услуга или изделие могут не подходить для удовлетворения конкретных нужд потребителя.

Рассмотрено содержание трёх основополагающих этапов, которые одинаково важны. Любая недоработка в любом из них может создать проблемы с качеством.

Система управления качеством продукции опирается на следующие взаимосвязанные категории управления: объект, цели, факторы, субъект, методы, функции, средства, принцип, вид, тип критериев и т.д. .

Под управлением качеством продукции понимают постоянный, планомерный, целеустремленный процесс воздействия на всех уровнях на факторы и условия, обеспечивающий создание продукции оптимального качества и полноценное её использование.

Система управления качеством продукции включает следующие функции:

1. Функции стратегического, тактического и оперативного управления.
2. Функции принятия решений, управляющих воздействий, анализа и учёта, информационно-контрольные.
3. Функции специализированные и общие для всех стадий жизненного цикла продукции.

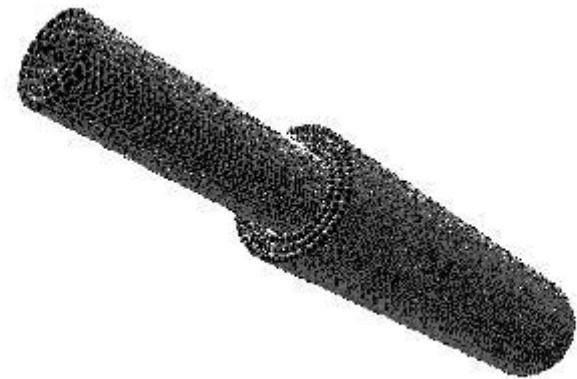


Рис. 1.4. Телескопическая трубка

Новые транзисторы изготовлены на базе тиолов, органических полупроводниковых веществ, в состав которых входят углерод, водород и сера. Была использована техника «самосборки». В кремниевой подложке было сделано углубление, покрытое слоем золота – это был один из трех электродов транзистора. Затем подложка погружалась в раствор тиола и инертного органического вещества, использовавшегося для получения нужной концентрации тиола. После высушивания пластины на золотом электроде оставалась пленка толщиной ровно в одну молекулу. Подбирая соотношение количества молекул тиола и инертного вещества, обеспечивалось наличие только одной активной молекулы над золотым электродом. Затем на пленку наносился еще один слой золота, который и служил третьим электродом [16].

Одним из показательных примеров, демонстрирующих возможность эффективного применения нанотрубок в химической технологии, может служить использование материала нанотрубок в качестве несущей подложки для химических катализаторов. Для производства метана

Эксплуатационные расходы составят:

$$S = \frac{411000 \cdot 0,275 + 411000 \cdot 0,2}{260} = 750,8 \text{ у.е./день.}$$

Смета затрат на производство углеродного наноматериала методом термического разложения графита приведена в табл. П2.5.

Таблица П2.5.

Смета затрат на производство углеродного наноматериала методом термического разложения графита

№ п/п	Статья расходов	Сумма, у.е.
1	Затраты на основные и вспомогательные материалы	1801,8
2	Основная заработная плата	2636,2
3	Дополнительная заработка	527,24
4	Отчисления на социальные нужды	1126,18
5	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	1501,6
6	Прочие расходы	1581,72
Итого:		9174,74

Анализ полученных результатов показывает, что себестоимость углеродного наноматериала, полученного методом термического разложения графита составляет 9174,74 у.е.

Фуллерены на порядки повышают адгезионную способность и устойчивость к внешним воздействиям полимерных защитных материалов. Эта способность фуллереновых присадок может принести эффект в ряде направлений:

- внедрение новых типов электроизоляционных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками (повышенный ресурс, увеличенные межремонтные сроки, сниженная стоимость обслуживания);
- внедрение новых типов мастик и герметиков (высокая адгезия, прочность, теплопроводность);
- разработка и внедрение лакокрасочных покрытий и материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, низкой токсичностью, повышенной климатической стойкостью;
- применение новых композиционных материалов на основе стекла и керамики с усиленными эксплуатационными характеристиками;
- создание и внедрение лакирующих материалов для трубопроводов.

Известен транзистор на основе молекулы углерода C_{60} (рис.1.5): фуллерен C_{60} размещен в центральной части транзистора, или, ключа, который управляет током в цепи. На пластину из двуокиси кремния нанесены тончайшие золотые нити. Пластина покрыта раствором толуола, содержащего фуллерены [17].

По каждой из нитей пропускается электрический ток, который прожигает зазор шириной 1 нанометр в том месте, где проводник был особенно тонким.

Таблица П2.2.
Расчёт основной и дополнительной
заработной платы разработчиков

Должность	Оклад, у.е./мес.	Оплата, у.е./день	Продолжительность работ, дни	Итого, у.е.
Главный инженер	10000	454,5	2	909
Инженер-технолог	8000	363,6	2	727,2
Старший техник	6000	272,7	2	545,4
Техник	5000	227,3	2	454,6
Итого		2636,2		
Дополнительная заработка (20% от основной)		527,24		
Основная и дополнительная заработка		3163,44		
Отчисление на социальные нужды (35,6% от основной и дополнительной зарплаты)		1126,18		

Прочие денежные расходы составляют в среднем 50% от затрат на основную и дополнительную заработную плату: $3163,44 \cdot 0,5 = 1581,72$ у.е.

Полученные данные сводим в табл. П2.3:

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования рассчитываем исходя из их стоимости (табл. П2.4).

Стоимость машинного времени рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{S_{am.} + S_{obsl.}}{T},$$

где $S_{am.}$ – годовые амортизационные отчисления, составляют 27,5% от стоимости оборудования;

Далее подается напряжение на кремниевую прослойку внутри пластины из двуокиси кремния. Она выполняет функции «затвора» – ключевого электрода транзистора. Если напряжение затвора будет равно нулю, электроны проникнут в фуллерен из золотого электрода, или «истока», а выходя из него, попадают в другой электрод – «сток». Однако напряжение затвора препятствует переносу зарядов, изменяя направление электрического поля. Чтобы электроны могли преодолеть «затвор», напряжение между «истоком» и «стоком» или напряжение смещения должно быть выше порогового уровня [17].

Увеличение напряжения смещения выше порогового уровня приводит к тому, что ток в цепи начинает быстро расти. Этот рост скачкообразный. Через каждые 5 милливольт проходящий через транзистор ток перескакивает на более высокий уровень.

Энергетические уровни электронов в фуллеренах распределены неравномерно, поэтому электроны на этих уровнях не могут вызвать равномерное скачкообразное увеличение силы тока.

Отскоки могут происходить только в том случае, если электроны обладают необходимой энергией. Соответственно увеличение тока будет происходить скачкообразно по мере того, как электроны получают новый способ попасть в молекулу. Величина энергетических уровней скачущей молекулы соответствует увеличению напряжения смещения на каждые 5 милливольт.

Фуллерен отскакивает недалеко – всего на несколько тысячных нанометра. Но за одну секунду он успевает совершить более триллиона скачков. Такой эффект молекула демонстрирует благодаря одному удару электрона.

Привести фуллерен в движение может и фотон. Такой транзистор можно использовать в качестве чувствительного датчика излучения. Если закрепить его на каком-либо предмете, то получится сверхчувствительный

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. РАСЧЁТ СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОДУКЦИИ

Для анализа и сравнения технико-экономических показателей, а также определения экономической эффективности различных методов производства модифицированных углеродных наноструктур, необходимо рассчитывать полную себестоимость наноматериалов для каждого метода, которая включает следующие статьи затрат:

1. Основные и вспомогательные материалы.
2. Основная и дополнительная заработка плата разработчиков.
3. Единый социальный налог.
4. Затраты на использование оборудования.
5. Прочие денежные расходы.

Требования к стоимости научно-технической продукции устанавливают предельное значение себестоимости разработки образца, превышение которого приводит к выводу о нецелесообразности выполнения его разработки. Себестоимость научно-технической продукции представляет собой стоимостную оценку используемых в процессе научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) природных ресурсов, сырья, материалов, топлива, энергии, основных фондов, трудовых ресурсов, а также других затрат на выполнение соответствующих технологических работ.

Приведём расчёт себестоимости углеродного субмикронного материала, произведенного только методом термического разложения графита. Расчёты себестоимости продукта в других методах производства производятся аналогично.

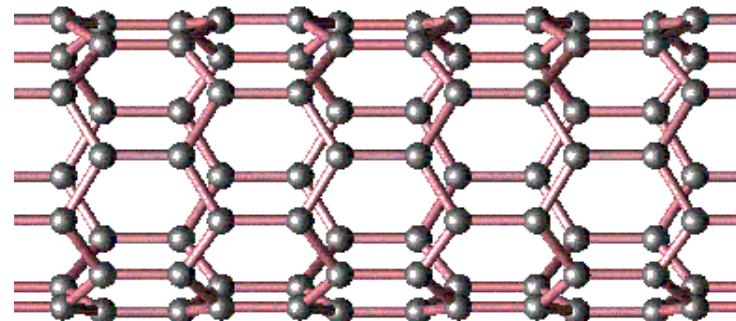


Рис. 1.7. Однослойная нанотрубка

Взаимодействие между атомами разных фуллеренов слабее, чем взаимодействие между ближайшими атомами, принадлежащими одному фуллерену. Взаимодействие двух молекул фуллерена не приведет к их объединению с потерей индивидуальных свойств, образуется система двух слабосвязанных молекул фуллерена, где каждая молекула сохраняет свою индивидуальность.

В процессе образования фуллеренов из графита формируются также и другие структуры, составленные, как и фуллерены, из шести- и пятиугольных колец углерода. Среди них выделяются нанотрубы (рис. 1.7).

Нанотрубы представляют собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований может достигать десятков микрометров и на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров.

Однослойные нанотрубы обычно синтезируют разрядно-дуговым и лазерным методами, получаются их всегда считанные миллиграммы,

Метод лазерного испарения графита

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации представлены в табл. П1.4 и на гистограмме результатов (рис. П1.3).

Таблица П1.4.

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации

До	После
0,516	0,815
0,497	0,787
0,536	0,82
0,523	0,81
0,53	0,817
0,48	0,799
0,498	0,803
0,502	0,823
0,513	0,84
0,504	0,811

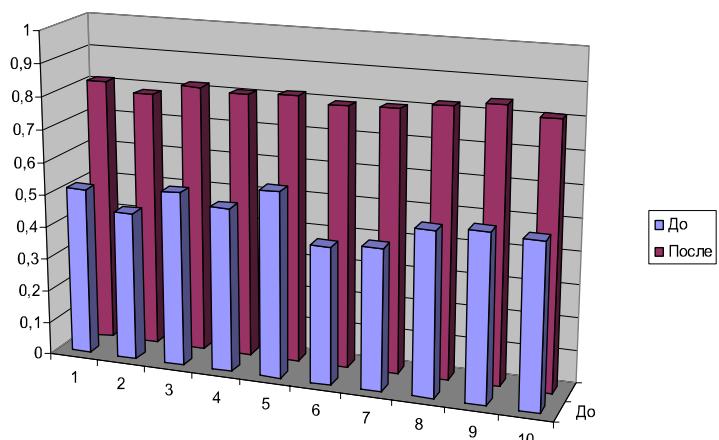


Рис. П1.3. Гистограмма результатов

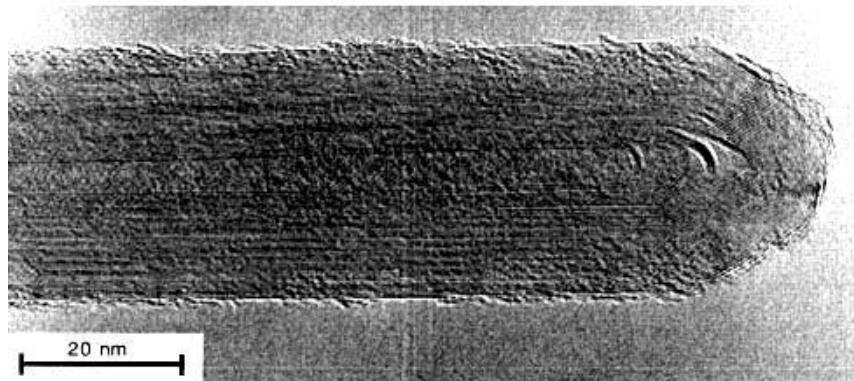


Рис. 1.10. Прямая нанотрубка – микрофотография сделана просвечивающим электронным микроскопом

Многослойные нанотрубки гораздо крупнее однослойных, их даже можно увидеть в обычный растровый электронный микроскоп (индивидуальные однослойные нанотрубки наблюдаются только в просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения). Различить матрёшку и рулон крайне сложно, для этого надо получить четкое изображение поперечного сечения трубы. Химические свойства рулона и матрёшки очень разные. При заполнении рулонной нанотрубкиmonoатомными слоями щелочных металлов и мономолекулярными слоями различных летучих хлоридов, рулон при этом слегка разматывается и вздувается. Трубки «матрёшки» не могут вступать в эту реакцию [11].

Многослойные нанотрубки могут быть прямыми (рис. 1.10). Прямые нанотрубки получаются только разрядно-дуговым методом, а это очень важно для будущих применений. Высокопроизводительный ХОП-метод дает всегда только искривленные нанотрубки, спутанные в клубок (рис. 1.11).

Метод термического разложения графита в дуговом разряде

Результаты расчётов обобщенного критерия качества (ОКК) до и после оптимизации представлены в табл. П1.2 и на гистограмме результатов (рис. П1.1).

Таблица П1.2.

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации

До	После
0,365	0,653
0,181	0,459
0,215	0,72
0,233	0,701
0,276	0,698
0,302	0,678
0,273	0,713
0,34	0,716
0,315	0,702
0,298	0,68

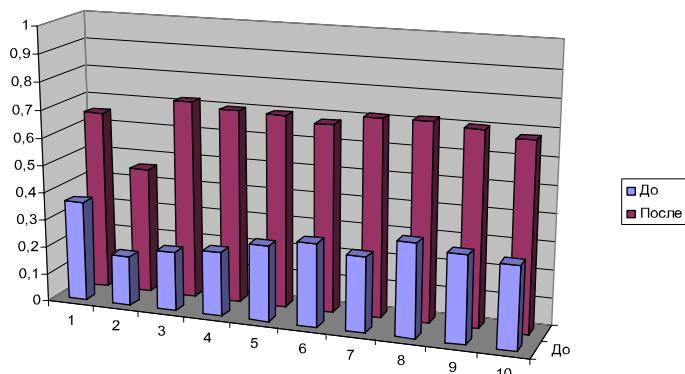


Рис. П1.1. Гистограмма результатов

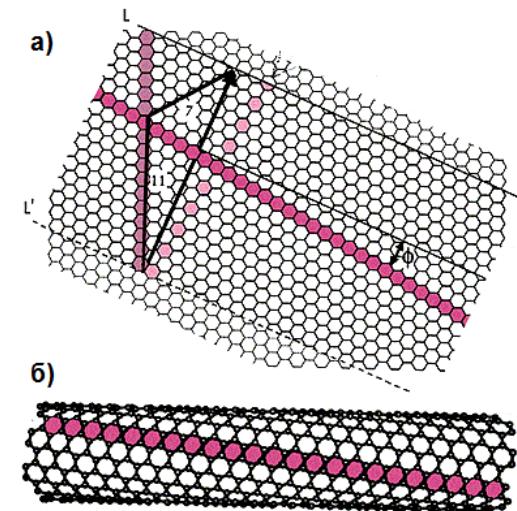


Рис. 1.12. Построение модели нанотрубки: а) графитовый слой и лента (11, 7); б) нанотрубка (11, 7). Кроме индексов (n, m), геометрию нанотрубки можно охарактеризовать длиной окружности цилиндра С и углом хиральности F. Если вектор С совпадает с вертикальной или наклонной “разреженной” линией шестиугольников, получаются нехиральные трубы ($n, 0$) и (n, n) [14]

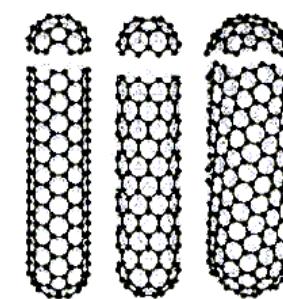


Рис. 1.13. Примеры однослойных нанотрубок с различной хиральностью

$$g_1(v_1) = g_1(u_1)$$

$$g_2(v_2) = g_2(u_2) + g_3(u_2)$$

$$g_3(v_3) = g_4(u_3) + g_5(u_3)$$

$$g_4(v_4) = g_6(u_4)$$

$$g_5(v_5) = g_7(u_5)$$

Нормируем весовые значения с помощью процедуры Саати (табл. П1.1).

Таблица П1.1.

Весовые значения, номинированные с помощью процедуры Саати

		Альтернативы				Предельные значения
		A1	A2	A3	A4	
Критерии	K1	Весовые коэффициенты				
	K2					
	K3					
	K4					
	K5					
	K6					
	K7					
Обобщённый критерий						Max (ai)

Электромеханические свойства углеродных нанотрубок

Несмотря на уже ставшее привычным открытие новых необычных свойств нанотрубок, недавно обнаруженный электромеханический эффект в индивидуальных нанотрубках следует отнести к сенсации. Сущность его состоит в значительном изменении электрической проводимости нанотрубки даже при небольшом изгибе. Детальные исследования электромеханических характеристик нанотрубок выполнены группой исследователей из ряда лабораторий Университета Атланты (Джорджия, США) [14]. В эксперименте использовали индивидуальные многослойные углеродные нанотрубки, полученные стандартным электроизарядным методом. К нанотрубке прикрепляли тонкую золотую проволоку, на расстоянии от 5 до 20 мкм от конца нанотрубки размещали контрэлектрод, ориентированный под некоторым углом к ней. При подаче на нанотрубку внешнего потенциала она испытывала притяжение к контрэлектроду и изгибалась на некоторый угол, т. е. нанотрубка оказалась способна преобразовывать механическую энергию в электрическую и обратно.

Теплопроводность нанотрубок

Согласно проведенным в Пенсильванском университете исследованиям, углеродные нанотрубки, возможно, являются лучшими среди известных проводников тепла. Как известно, тепло переносится звуковыми волнами (фононами). Ранее считалось, что звуковые волны в нанотрубках рассеиваются во всех направлениях и поэтому теплопроводность нанотрубок невелика. Однако, Дж. Е. Фишер и А.Т. Джонсон обнаружили, что звук распространяется строго вдоль нанотрубок со скоростью 10 км/с и очень эффективно переносит тепло. Особенно замечательно то, что тепло хорошо передается даже вдоль многих соединенных между собой нанотрубок. Данное свойство можно использовать для эффективного отвода тепла от элементов микросхем. П. Шенг и его коллеги из

62. Неволин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии. Уч. Пособие. М. 2000г.
63. Ивашов Е.Н., Степанчиков С.В., Реутова М.В., Дульцев А.А. Расчет магнитных систем вакуумного технологического оборудования. - Свидетельство об офиц. регистр. прогр. для ЭВМ №2003611934. Зарегистр. в Реестре 22.08.03.
64. Ивашов Е.Н., Степанчиков С.В., Реутова М.В., Самухов И.В. Расчет электромагнитных систем вакуумного технологического оборудования. TSE RISS - Свидетельство об офиц. регистр. прогр. для ЭВМ №2003611935. Зарегистр. в Реестре 22.08.03.
65. Иванов И.П. Углеродные нанотрубки: их свойства и применение. – М.: ИНФРА-М, 2005. – 345 с.

Таблица 1.1.
Основные характеристики нанотрубок

Свойства	Однослойные нанотрубки	Сравнение с известными данными
Характерный размер	Диаметр от 0,6 до 1,8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
Плотность	1,33 - 1,4 г/см ³	Плотность алюминия 2,7 г/см ³
Прочность	45 ГПа	Самый прочный сплав стали Разламывается при 2 Гпа
Упругость	Упруго изгибаются под любым углом	Металлы и волокна из углерода ломаются по границам зерен
Плотность тока	Оценки дают до 1 ГА/см ²	Медные провода выгорают при 1 МА/см ²
Автоэмиссия	Активируются при 1-3 В при расстоянии 1 мкм	Молибденовые иглы требуют 50-100 В и недолговечны
Теплопроводность	До 6000 Вт/м*К	Чистый алмаз имеет 3320 Вт/м*К
Стабильность по температуре	До 2800°С в вакууме и 750°С на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600-1000°С
Цена	500 \$/г	Золото 10 \$/г

43. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Углеродные нанотрубки в системах измерения, контроля и качества. – Сборник докладов научно-технической конференции «Датчики и преобразователи систем измерения, контроля и управления». -03.-М.: МГИЭМ, 2003, Судак – 03.
44. Фролов В.В. и др. Теоретические основы сварки. – М.: Высшая школа, 1970.-592с.
45. Трофимова Т.И. Физика в таблицах и формулах: Учебн. Пособие для студентов вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2004. – 432 с.
46. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Модели полиморфных структурных изменений в углеродных нанотрубках и фуллеренах. Деп. рукопись ВИНТИ № 2326 В. 2003: 31.12.2003. – 5с.
47. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Моделирование процессов, протекающих при образовании углеродныхnanoструктур. Деп. рукопись ВИНТИ № 2324 В. 2003: 31.12.2003. – 6с..
48. 48. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. Перев. с нем. М., «Металлургия», 1972г., с.480.
49. Гешензон Е.М. Молекулярная физика: Учеб. Пособие для студ. Высш. пед. учеб. заведений/ Е.М. Гершензон, Н.Н. Малов, А.Н. Мансуров. – М.: Издательский центр «Академия», 2000. – 272 с.
50. Фоминых В.П. Яковлев А.П. Электросварка. Учебн. пособие для профес.- техн. Училищ. М., «Высшая школа», 1970г.- 304с., ил.
51. Постоянные магниты: Справочник. Под редакцией Ю.М. Пятиной. М., «Энергия», 1971. – 376 с.
52. Савостьянов В.П., Филатова Г.А., Филатов В.В. Расчет и конструирование деталей аппаратуры САУ: Учеб. для техникумов. – М.: Машиностроение, 1982.- 328с.

графитовыми электродами при напряжении 15÷25 В, токе в несколько десятков ампер, межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров и давлении Не в несколько сот мм рт. ст. происходит интенсивное термическое распыление материала анода.

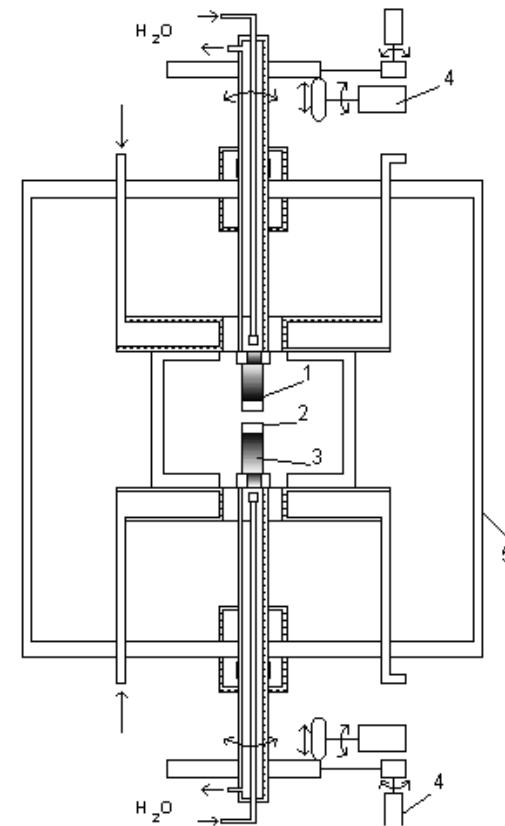


Рис. 1.15. Схема электродуговой установки для производства наноразмерных углеродных материалов: 1 - графитовый анод; 2 - дуга; 3 - графитовый катод; 4 - устройство регулировки межэлектродного зазора; 5 - охлаждаемая стенка рабочей камеры

- симпозиум «Современная химическая физика» (25 сентября - 6 октября 2001 года, Туапсе).
23. Саати Т. принятие решений. Метод анализа иерархий. – М.: Радиосвязь, 1993г.
 24. Тумковский С.Р. РТУиС, МГИЭМ. Курс лекций «Автоматизированное проектирование РЭС»
 25. Норенков И.П., Маничев В.Б. Основы теории и проектирования САПР: Учеб. Для вузов. – М.: Высш. шк., 1930.- 335с.: ил.
 26. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Модель влияния магнитного поля на формирование углеродных нанотрубок и фуллеренов. Деп. рукопись ВИНТИ № 2327 В. 2003: 31.12.2003. – 6с., илл.
 27. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Технологические устройства для полученияnanoструктур с использованием углеродных нанотрубок. - Сборник докладов научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». -М.:МГИЭМ, 2003, Судак – 03.
 28. Ивашов Е.Н., Кузькин В.Н., Реутова М.В. Технологическое устройство для наноперемещений изделия. - Патент РФ на пол. мод. №30041 Опуб. 10.06.03 Б.И .№16
 29. Пьезопривод для наноперемещений. - Патент РФ на пол. мод. №30034 Опуб. 10.06.03 Б.И .№16.
 30. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Технологические устройства для получения nanoструктур с использованием углеродных нанотрубок. Сборник докладов научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника»/ — М.: МГИЭМ, 2003.
 31. Алексеев О.В., Головков А.А., Пивоваров И.Ю. и др. Автоматизация проектирования радиоэлектронных средств.- М.: Высш. шк. 2000г.- 479 с., ил.

способствует получению одностенных нанотрубок с разбросом диаметров $0,7\div2,0$ нм, с максимумами 0,84 нм; 1,05 нм и 1,4 нм соответственно [4].

Добавление к металлическому катализатору серы или использование сульфидов металлов подгруппы железа приводят к уширению распределения диаметров одностенных нанотрубок до $1\div6$ нм. Позднее было показано, что висмут и свинец обладают схожим с серой действием, т.е. их добавление к катализатору приводят к формированию одностенных нанотрубок большего диаметра [4].

Модифицирование метода, заключавшееся в нахождении оптимальных параметров давления Не, тока дуги, напряжения и зазора между электродами, позволило увеличить выход нанотрубок. Установка подключается к вакуумной линии с диффузионным насосом и к источнику газообразного Не. Непрерывный поток Не при постоянном давлении является более предпочтительным, чем статическая газовая атмосфера.

В дуговом разряде между анодом катодом при напряжении 20÷25 В, стабилизированном постоянном токе дуги 50÷100 А, межэлектродном расстоянии 0,5÷2 мм и давлении Не 10÷60 кПа происходит интенсивное распыление материала анода. Часть продуктов распыления, содержащая графит, сажу, и фуллерены осаждается на охлаждаемых стенках камеры, часть, содержащая графит и многослойные углеродные нанотрубки, осаждается на поверхности катода.

На выход нанотрубок влияет множество факторов. Наиболее важным является давление Не в реакционной камере, которое в оптимальных с точки зрения производства нанотрубок условиях составляет 60 кПа, а не 10÷60 кПа, как в случае фуллеренов. Другим не менее важным фактором является ток дуги: максимальный выход нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги, необходимым для ее стабильного горения. Эффективное охлаждение стенок камеры и электродов также

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://elmech.mpei.ac.ru/homes/Petrichenko/bac2.html>
2. Борисенко В.Е. Наноэлектроника – основа информационных систем ХХI века. // Соросовский образовательный журнал. №5. 1997.
3. Чумаченко Б., Лавров К. Нанотехнологии – ключевой приоритет обозримого будущего. // Международный журнал «Проблемы теории и практики управления». №5. 2001.
4. Рыбалко В.В. Наноразмерные углеродсодержащие материалы. – М.:МГИЭМ. 2003г. – 50с., ил.
5. Нанотехнологические процессы и установки. Лускинович П.Н. и др.// сб. докладов. Математическое моделирование нанотехнологических процессов и наноструктур. Труды научных семинаров. – М.:МИФИ. 2001. – 116с.
6. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки. // УФН, сентябрь 1997г, т. 167, № 9
7. Раков Э.Г. Удивительные нанотрубки: свойства. // Химия. №9. 2001.
8. Чудеса нанотехники. Часть первая: наноначало. membrana (<http://www.membrana.ru/articles/simply/2002/01/29/163800.html>)
9. Jie Hany, Al Globus, Richard Jaffe and Glenn Deardorff Molecular dynamics simulations of carbon nanotube-based gears // Nanotechnology 8 (1997) 95–102.
10. Нанотехнологии и вычислительная математика. Г.Г. Еленин // сб. докладов. Математическое моделирование нанотехнологических процессов и наноструктур. Труды научных семинаров. – М.:МИФИ. 2001. – 116с.

увеличению стабильности параметров дугового разряда и обогащению нанотрубками материала катодного депозита. Добавление в систему атомов металла вещественным образом меняет морфологию продуктов конденсации.

Изменение параметров процесса и конструкции установки ведет к изменению эффективности процесса и состава продукта. Качество продукта подтверждается как масс-спектрометрическими измерениями, так и другими методами (ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия и др.) [20].

Лазерное распыление

В 1995 году появилось сообщение о синтезировании углеродных НТ методом распыления графитовой мишени под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере инертного (Не или Ar) газа. В данном случае источником высококонцентрированной энергии служит импульсное излучение лазера. Графитовый стержень (мишень) диаметром 10÷20 мм находится внутри кварцевой трубки диаметром 25÷40 мм. Сама трубка помещается в ИК-печи. Мишень находится в атмосфере аргона при давлении 70 кПа и облучается импульсами длительностью в десятки или сотни нс и энергией в доли Дж. При этом частота следования импульсов не превышает нескольких десятков Гц. Продукт лазерного распыления, содержащий наноматериалы, частично оседает на стенках кварцевой трубы, а частично уносится потоком аргона на водоохлаждаемый сборник [4].

Фокусирующийся системой линз лазерный пучок (рис.) сканирует поверхность графитовой мишени для обеспечения равномерного испарения материала мишени. Получающийся в результате лазерного испарения пар попадает в поток инертного газа и выносится из высокотемпературной области в низкотемпературную, где осаждается на

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо отметить следующее.

Информационная система поддержки принятия решений является составной частью системы автоматизации проектирования процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов. В монографии показана экономическая и технологическая целесообразность разработки элементов такой автоматизированной системы.

Разработанная модель влияния магнитного поля на формирование в электромагнитной дуге углеродных нанотрубок и фуллеренов является составной частью информационной системы поддержки принятия решений при проектировании процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Предложенная методология позволяет разработчикам на основе морфологического анализа-синтеза создавать технические решения устройств, соответствующие критериям патентоспособной новизны, изобретательского уровня и промышленной применимости и обеспечивающие снижение затрат на производство углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Разработанная информационная система поддержки принятия решений при проектировании устройств для формирования углеродных нанотрубок и фуллеренов обеспечивает рациональный выбор технических решений таких устройств из множества полученных, на основе морфологического анализа-синтеза.

Предложены структурные схемы построения оборудования для производства углеродных нанотрубок с заданными электрическими свойствами в зависимости от угла хиральности и количества слоев в трубке. Аналитическая иерархическая процедура Саати позволяет

2. При добавлении в мишень небольшого количества переходных металлов, в продуктах конденсации наблюдались одностенные нанотрубки. Однако в процессе испарения мишень обогащалась металлом, и выход одностенных нанотрубок снижался [4]. Для решения этой проблемы стали использовать две облучаемые одновременно мишени, одна из которых является чистым графитом, а другая состоит из сплавов металлов.

Процентный выход нанотрубок резко меняется в зависимости от катализатора. Так, например, высокий выход нанотрубок получается на катализаторах Ni, Co смеси Ni и Co с другими элементами. Получаемые одностенные нанотрубки имели одинаковый диаметр и были объединены в пучки диаметром 5÷20 нм. Смеси Ni/Pt и Co/Pt дают высокий выход нанотрубок, тогда как использование чистой платины приводит к низкому выходу одностенных нанотрубок. Смесь Co/Ci дает низкий выход одностенных нанотрубок, а использование чистой меди вообще не приводит к формированию одностенных нанотрубок. На окончаниях одностенных нанотрубок, свободных от частиц катализатора, наблюдались сферические шапочки [4].

Метод лазерного испарения графита имеет большие перспективы в промышленности, как основа технологии при селективном получении нанотрубок с заданными характеристиками [3].

Электролитический синтез

Данный процесс не получил распространения для промышленного производства, однако с успехом может применяться в лабораторной практике.

Нанотрубки эффективно образуются не только в условиях приповерхностной низкотемпературной плазмы, но также при электролизе, когда все компоненты процесса находятся в конденсированном состоянии.

чтобы с учетом необходимости закупки установленного количества образцов, не превысить суммарные лимиты ассигнования.

При расчете требований к стоимости научно-технической продукции аналоговым методом в качестве критерия используется условие обеспечения полной стоимости разработки образца на уровне затрат на разработку его аналога с учетом отличия применяемой элементной базы и условий выполнения работы.

При расчете требований к стоимости научно-технической продукции агрегатным методом в качестве критерия используется условие обеспечения стоимости разработки образца, не превышающей суммарную предельную стоимость проведения эскизного и технического проектирования, разработки конструкторской документации, а также изготовления и отладки опытного образца.

Определение затрат на математическое обеспечение производится по формуле

$$C_{MO} = C_K N_{орис} + C_K \left(\frac{100 - \sum_{i=1}^n X_i}{100} \right) N_{закм}, \quad (5.13)$$

где C_{MO} – предельная стоимость разработки математического обеспечения; C_K – стоимость разработки одной команды, рассчитываемая исходя из норм трудозатрат и стоимости нормо-часа в соответствии с установленным порядком обоснования трудовых затрат на предприятии-разработчике; $N_{орис}$ – количество разрабатываемых (единичных) оригинальных команд; X_i – коэффициент, зависящий от этапа разработки программ, на котором производится заимствование программного обеспечения. Принимаются значения коэффициента в зависимости от этапа разработки программного обеспечения в соответствии с таблицей 5.1.

и в течение одной минуты между электродами пропускается ток 1÷30 А. За время пропускания тока погруженная в расплав часть катода эродирует. Далее расплав электролита, содержащий частицы углерода, охлаждается до комнатной температуры [4].

Впервые электролитическим путем нанотрубки получены в работе, в которой в качестве анода использовался графитовый куб размером 50 × 50 × 50 мм с отверстием диаметром 2,5 и глубиной 3 мм, заполненным 1 г соли LiCl. Расплавленная соль, нагретая до температуры 600°C, служила электролитом. Графитовый катод, погружающийся в расплав, имел диаметр 3 мм. В результате пропускания через электролит тока 30 А в течение 1 мин на поверхности катода происходило образование нанотрубок и других наночастиц углерода, которые наблюдались с помощью электронного микроскопа.

Вариант установки для электролитического синтеза нанотрубок представлен на рис.1.17.

Для того чтобы выделить частицы углерода, получившиеся вследствие эрозии катода, соль растворяется в воде. Осадок выделяется, растворяется в толуоле и диспергируется в ультразвуковой ванне. Продукты электролитического синтеза состоят из закапсулированных частиц металла, луковиц и углеродных нанотрубок различной морфологии, включая спиральные и сильно изогнутые. В зависимости от условий эксперимента диаметр нанотрубок образованных цилиндрическими графеновыми слоями колеблется от 2 до 20 нм. Длина многослойных нанотрубок достигает 5 мкм. Найдены оптимальные условия по току – 3÷5 А. При высоком значении тока (10÷30 А) образуются только закапсулированные частицы и аморфный углерод. При низких значениях тока (< 1А) образуется только аморфный углерод.

	Φ	УНТ	K
Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	0,07	0,35	0,24
Лазерное распыление	0,14	0,33	0,20
Электролитический синтез	0,28	0,12	0,26
Метод, основанный на термическом разложении графита	0,51	0,20	0,30

5.3. Выбор оптимального варианта технологического решения с учетом себестоимости научно-технической продукции

Требования к стоимости научно-технической продукции устанавливают предельное значение себестоимости разработки образца, превышение которого приводит к выводу о нецелесообразности выполнения его разработки. Себестоимость научно-технической продукции представляет собой стоимостную оценку используемых в процессе научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) природных ресурсов, сырья, материалов, топлива, энергии, основных фондов, трудовых ресурсов, а также других затрат на выполнение соответствующих работ [61].

и режима его циркуляции. Выход фуллеренов зависит от температуры синтеза, частоты столкновений малых углеродных кластеров и условий охлаждения синтезированных молекул [21].

Катализическое разложение углеводородов

Широко используемый способ получения нанотрубок основан на использовании процесса разложения ацетилена в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов использовались частицы металлов Ni, Co, Си и Fe размером несколько нанометров. В кварцевую трубку длиной 60 см, внутренним диаметром 4 мм, помещается керамическая лодочка с 20÷50 мг катализатора. Смесь ацетилена C_2H_2 (2,5÷10%) и азота прокачивается через трубку в течение нескольких часов при температуре 500÷1100°C. После чего система охлаждается до комнатной температуры. На эксперименте с кобальтовым катализатором наблюдались четыре типа структур: аморфные слои углерода на частицах катализатора; закапсулированные графеновыми слоями частицы металлического катализатора; нити, образованные аморфным углеродом; многостенные нанотрубки [4].

Наименьшее значение внутреннего диаметра этих многостенных нанотрубок составляло 10 нм. Наружный диаметр свободных от аморфного углерода нанотрубки находился в пределах 25÷30 нм, а для нанотрубок, покрытых аморфным углеродом – до 130 нм. Длина нанотрубок определялась временем протекания реакции и изменялась от 100 нм до 10 мкм.

Выход и структура нанотрубок зависит от типа катализатора – замена Со на Fe дает меньшую концентрацию нанотрубок и количество бездефектных нанотрубок сокращается. При использовании никелевого катализатора большинство нитей имело аморфную структуру, иногда встречались нанотрубки с графитизированной бездефектной структурой.

сумму каждой строки на 27,12 (сумма последнего столбца, т.е. сумма самих строчных сумм). Получим:

	Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	Лазерное распыление	Электро-литический синтез	Метод, основанный на термическом разложении графита	Сумма по строке
Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	1.000	0,5	0,25	0,17	0,07
Лазерное распыление	2	1.000	0,5	0,2	0,14
Электролитический синтез	4	2	1.000	0,5	0,28
Метод, основанный на термическом разложении графита	6	5	2	1.000	0,52
				Сумма	1,00

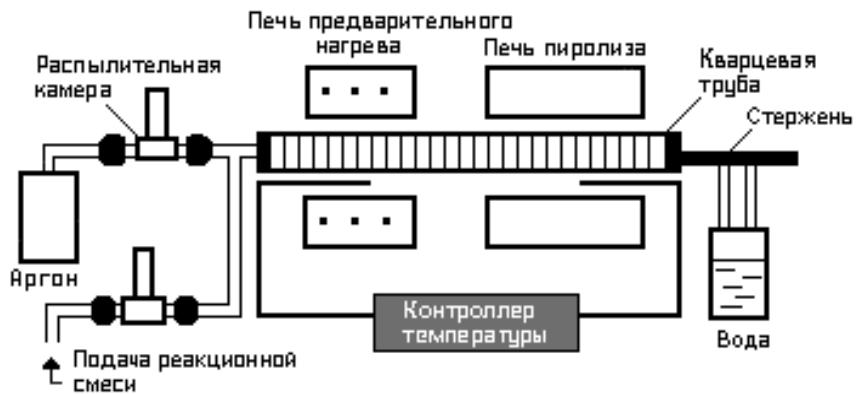


Рис. 1.19. Схема установки каталитического пиролиза углеводородов

Используемый здесь способ получения нанотрубок основан на процессе разложения ацетилена (C_2H_2) в присутствии катализаторов. В качестве катализатора обычно используется железо, которое образуется в восстановительной среде из различных соединений железа (хлорид железа (III), салицилат железа (III) или пентакарбонил железа). Смесь солей железа с углеводородом (ацетиленом) распыляется в реакционную камеру либо направленным потоком аргона, либо с использованием ультразвукового распылителя. Полученный аэрозоль с потоком аргона поступает в кварцевый реактор. В зоне печи предварительного нагрева аэрозольный поток прогревается до температуры 250°C, происходит испарение углеводорода и начинается процесс разложения металлоодержащей соли. Далее аэрозоль попадает в зону печи пиролиза, температура в которой составляет 900°C. При этой температуре происходит процесс образования микро- и наноразмерных частиц катализатора, пиролиз углеводорода, образование на частицах металла и стенках реактора различных углеродных структур, в том числе нанотрубок. Затем газовый поток,

Простые дроби в клетках трактуются следующим образом. Например, на пересечении строки «Лазерное распыление» и столбца «Электролитический синтез» записана дробь 1/2. Это выражает, что наиболее эффективным метод для получения фуллеренов является метод, при котором в конечном результате фуллеренов в 2 раза больше. Далее простые дроби переводятся в десятичные. Получается такая таблица.

	Метод основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	Лазерное распыление	Электролитический синтез	Метод, основанный на термическом разложении графита
Метод основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	1.000	0,5	0,25	0,17
Лазерное распыление	2	1.000	0,5	0,2
Электролитический синтез	4	2	1.000	0,5
Метод, основанный на термическом разложении графита	6	5	2	1.000

Низкотемпературные методы (~600°C)

Метод, протекающий при более низких температурах (ниже 650°C) также описан в статьях. Низкие температуры в процессе синтеза позволяют использовать в качестве подложки стекло с нанесенной пленкой никеля. Никелевая пленка служила катализатором для роста нанотрубок методом осаждения из газовой фазы в активированной плазме с горячей нитью. В качестве источника углерода использовался ацетилен. Меняя условия эксперимента можно менять диаметр трубок от 20 до 400 нм и их длину в пределах 0,1÷50 мкм. Получаемые нанотрубки большого диаметра (>100 нм) прямые и их оси направлены строго перпендикулярно подложке. Наблюдаемая плотность нанотрубок по данным растровой электронной микроскопии составляет 10 нанотрубок /мм. Когда диаметр нанотрубок становится меньше 100 нм преимущественная ориентация, перпендикулярная плоскости подложки, исчезает. Ориентированные массивы нанотрубок могут создаваться на площадях в несколько квадратных сантиметров.

Метод квазисвободной конденсации пара

В методе квазисвободной конденсации пара, углеродной пар образуется в результате резистивного нагрева графитовой ленты и конденсируется на подложку из высокоупорядоченного пиролитического графита, охлаждаемую до температуры 30°C в вакууме $133 \cdot 10^{-8}$ Па. Исследования, полученных пленок толщиной 2÷6 нм показывают, что они содержат углеродные нанотрубки диаметром 1÷7 нм, длиной до 200 нм, большинство из которых заканчивается сферическими окончаниями. Содержание нанотрубок в осадке превышает 50%. Для многослойных нанотрубок расстояние между образующими их графеновыми слоями

-Кластеры (K).

Уровней может быть сколько угодно. Например, критерий 1-го уровня «углеродные нанотрубки» можно раскрыть уровнем 2 как: 1) однослойные УНТ, 2) Многослойные УНТ, 3) Хиральность УНТ. Хиральность УНТ можно далее раскрыть уровнем 3, например, как а) электрические свойства, б) диэлектрические свойства и т.д. Ограничимся Уровнем 1.

Теперь нужно получить оценки каждой альтернативы по каждому критерию. Если существуют объективные оценки, то они просто выписываются и нормируются таким образом, чтобы их сумма была равна единице. Например, если бы нас интересовал критерий «процентный выход наноструктур» и имелись бы соответствующие данные по каждому методу, то нужно было бы составить следующую таблицу.

Альтернативы	Процентный выход наноструктур (%)	Нормированное значение
M1	94	0,277
M2	95	0,280
M3	60	0,177
M4	90	0,265
Сумма		1,000

Иногда процедура Саати рекомендует использовать парные сравнения. Для фиксации результата сравнения пары альтернатив может использоваться, например, шкала следующего типа:

1. Равноценность

Полученные образцы сажи были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На основе этих исследований содержание нанотрубок в сажистом осадке оценивается 20÷40%. Разработан метод непосредственного обогащения сажи нанотрубками в процессе эксперимента. Предложены пути оптимизации параметров процесса для увеличения процентного содержания нанотрубок в саже [22].

Холодная деструкция графита

В качестве исходного графитсодержащего сырья используется или природный чешуйчатый графит, или графит в виде порошка.

Смесь представляет собой углеродный материал, обладающий огромной реакционной способностью по отношению к любым углеводородным соединениям. Реакционная способность углеродной смеси обусловлена тем, что при её изготовлении из природного чешуйчатого графита, графита в виде порошка или другого графитсодержащего сырья происходит не только расслаивание кристаллитов на отдельные пакеты базисных плоскостей, как при известных способах изготовления расширенного графита, но и разрыв межгексагональных ковалентных связей. Это приводит к образованию энергетически напряженных атомарных соединений углерода [20].

Для обеспечения оптимального режима изготовления смеси весовое соотношение исходного графитсодержащего сырья и галоген-кислородного соединения равно 2:1.

Изготовление углеродной смеси производят путем химической обработки исходного графитсодержащего сырья по крайней мере одним галоген-кислородным соединением общей формулы MXO_n , где M – одно из химических веществ ряда: H, NH_4 , Na, K; X – одно из химических веществ ряда: Cl, Br, I; a n = 1÷4, с образованием инициирующих комплексов, способных в результате фотохимического,sonoхимического или прямого

где D – область допустимых решений (альтернатив устройств для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов) – является конечным и счетным.

$$\begin{aligned} X^0 \in D_p &\stackrel{\text{def}}{\Leftrightarrow} \neg(\exists X \in D) \\ &(\left(f_i(X) \leq f_i(X^0), i = \overline{1, p}\right) \wedge \exists i_0 (f_{i_0}(X) < f_{i_0}(X^0))) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Вариант установки $X^0 \in D$ является эффективным (недоминируемым, паретовским, неулучшаемым), если в множестве допустимых альтернатив устройств D не существует решения, которое по целевым функциям было бы не хуже, чем X^0 , и, по крайней мере, по одной целевой функции было бы строго лучше, чем X^0 [59].

Множество Парето в пространстве переменных (альтернатив вариантов установок) – это множество D_H всех эффективных точек.

Множество Парето в критериальном пространстве (в пространстве критериальных точек) – это множество:

$$P = f(D_H) = \{(f_1(X), f_2(X), \dots, f_p(X)) \in R^0, X \in D_H\}. \quad (5.11)$$

Для любого варианта установки, не входящей в множество Парето D_H , найдется вариант в множестве Парето, дающего по всем целевым функциям значения не хуже, чем у этого устройства, и хотя бы по одной целевой функции – строго лучше [59].

Решение многокритериальной задачи оптимизации целесообразно выбирать из множества Парето, так как любое другое, очевидно, может быть улучшено некоторой точкой Парето как минимум по одному критерию без ухудшения других критериев.

паров воды, углекислого газа

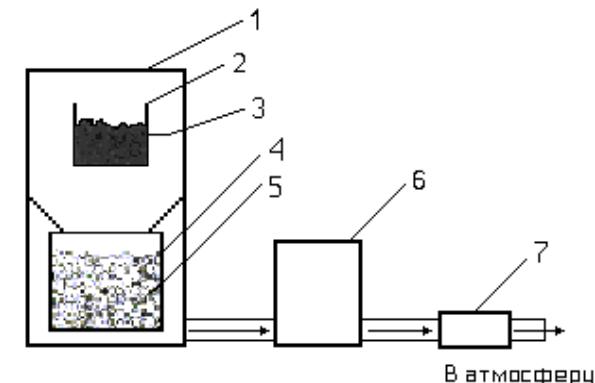


Рис. 1.20. Схема установки для проведения холодной деструкции графита:

- 1 – наружный корпус; 2 – загрузочная емкость;
- 3 – сырье (графит); 4 – сетчатый бункер;
- 5 – готовый продукт; 6 – поглотитель паров;
- 7 – компрессор лазерного испарения графита

и др., которые выбрасывается в атмосферу. Для выхода газа из корпуса в его нижней части предусмотрен патрубок, снабженный клапаном. После завершения процесса наружный корпус (1) раскрывается, и готовый продукт (5) выгружается из приёмного сетчатого бункера (4).

1.5. Аналитическая процедура Saati в автоматизированном проектировании

В начале 1970 года американский математик Томас Саати разработал процедуру поддержки принятия решений, которую назвал "Analytic hierarchy process" (AHP). Этот метод относится к классу критериальных и занимает

Ω_V – множество критериев, связанных с компромиссом;

V_i – значение i -го критерия.

Процедура анализа принятого решения на этапе разработки технических предложений проводится в целях получения необходимой информации об объекте проектирования. В ходе анализа проверяются работоспособность объекта, особенности его взаимодействия с факторами окружения, взаимосвязи составляющих подсистем и элементов [58].

Интегральная величина затрат денежных средств на проектирование ИУ

$$\Phi(\tau) = \int_{\tau_n} P(\tau) d\tau \quad (5.5)$$

$P(\tau)$ – суммарные затраты в функции времени; τ_n – время проектирования.

Интегральная величина дохода за период эксплуатации τ_s

$$\Psi(\tau) = \int_{\tau_s} \Pi(\tau) d\tau \quad (5.6)$$

$\Pi(\tau)$ – суммарный доход в функции времени;

прибыль текущая:

$$f(\tau) = \Pi(\tau) - P(\tau), \quad (5.7)$$

полная прибыль:

$$F(\tau) = \int [\Pi(\tau) - P(\tau)] d\tau \quad (5.8)$$

При выборе рациональных вариантов установок для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов, основанных на термическом распылении графитового электрода в Не, большинство возникающих задач оптимизации являются многокритериальными, так как функционирование установки должно удовлетворять многим критериям эффективности ($f1, f2, \dots, fn$) одновременно, таким как:

- критерии, влияющие на высокую производительность;

Критерии:

- К1
- К2
- К3
- К4

В основе АНР все та же линейная свертка, но оценки альтернатив и веса критериев получаются особым образом. В модели АНР вместо критериальной таблицы принята иерархия. Представим ее следующим образом:

Уровень 0: Цель – выбрать одну из альтернатив.

Уровень 1:

Критерии –

- К1
- К2
- К3
- К4

Уровней может быть сколько угодно. Например, критерий 1-го уровня "К1" можно раскрыть уровнем 2 и т.д. Ограничимся Уровнем 1 [23].

Теперь нужно получить оценки каждой альтернативы по каждому критерию. Если существуют объективные оценки, то они просто записываются и нормируются таким образом, чтобы их сумма была равна единице. Например, если бы нас интересовал критерий "процентный выход наноматериалов" и имелись бы соответствующие данные: по каждому методу, то нужно было бы составить следующую таблицу [23].

ГЛАВА 5. МЕТОДИКА ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО ВАРИАНТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ

5.1. Выбор вариантов процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов

Для того чтобы выбрать лучшее техническое решение нужно вначале дать оценку полученным вариантам, затем эти оценки сравнить и только после этого выбрать вариант с наивысшей оценкой.

Отображение множества вариантов технологических решений процесса производства на множество оценок и выбор оптимального из них:

$$(F : X \rightarrow V) \rightarrow opt \quad (5.1)$$

Сравнивать варианты зачастую приходится по многим признакам, т.е. пользоваться несколькими шкалами. Причем по одной шкале лучшими оказываются одни варианты, по другой – иные [58].

Признаки, используемые для сравнения, неравнозначны: одни более важны, другие – менее. Некоторые противоречивы.

Каждый вариант технического решения характеризуется некоторыми параметрами ρ_j , $j = \overline{1, n}$. Совокупность критериев для оценки вариантов:

$$V = \{v_i\}; i = \overline{1, m}.$$

В качестве критериев выбираются признаки, отвечающие наиболее важным целям проектирования.

	A1	A2	A3	A4
A1	1/1	1/2	1/4	1/6
A2	2/1	1/1	1/2	1/5
A3	4/1	2/1	1/1	1/2
A4	6/1	5/1	2/1	1/1

Простые дроби в клетках трактуются следующим образом. Например, на пересечении строки A2 и столбца A1 записана дробь 4/1. Это выражает мнение ЛПР о том, что критерий A2 в 4 раза выше, чем критерий A1. Далее простые дроби переводятся в десятичные. Получается такая таблица:

	A1	A2	A3	A4
A1	1.000	0,5	0,25	0,17
A2	2	1.000	0,5	0,2
A3	4	2	1.000	0,5
A4	6	5	2	1.000

Эта таблица есть не что иное, как таблица результатов парных сравнений. Теперь посчитаем строчные суммы:

4.3. Вариант технического устройства для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов

В установку для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов можно включить электромагнит с коническими наконечниками (рис. 4.2), который обеспечивает управляемое детерминированное образование нанотрубок и фуллеренов одинаковых диаметров от нескольких десятков нанометров и менее [55].

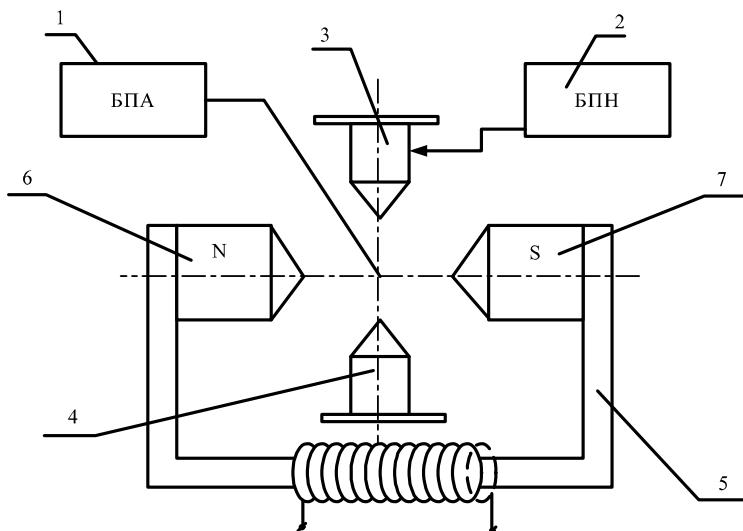


Рис. 4.2. Использование электромагнита в установке для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов:

- 1 – блок подачи аргона (БПА); 2 – блок подачи напряжения (БПН);
- 3, 4 – угольные электроды; 5 - электромагнит с коническими наконечниками 6,7

В методе Саати полученные таким образом нормированные суммы принимаются в качестве оценок альтернатив по критерию "наиболее эффективный метод, для получения фуллеренов" [23].

Аналогичным образом получаются веса критериев. Предположим, конкретное ЛПР сравнило попарно критерии с точки зрения их сравнительной важности. Запишем результаты сравнений в виде таблицы [23].

	K1	K2	K3
K1	1/1	K12	K13
K2	K21	1/1	K23
K3	K31	K32	1/1

	K1	K2	K3	Сумма
K1	1/1	K12	K13	K11+K12+K13
K2	K21	1/1	K23	K21+K22+K23
K3	K31	K32	1/1	K31+K32+K33
				$\sum_{i,j=1}^n K_{ij}$

Следует иметь в виду, что зачастую задачу можно решить не сразу, а последовательно, улучшая результаты с помощью различных приемов. Метод эвристических приемов наиболее прост в освоении.

Метод поиска технических решений с помощью эвристических приемов отражает идею «общего решателя задач». Как там, так и здесь, имеется некоторый объект (прототип), к которому применяется преобразование (эвристический прием), после чего полученный результат сравнивается с целевым.

Метод гирлянд ассоциаций

В некоторых случаях, когда цель проектирования определяет единственный признак объекта - новизну, можно воспользоваться методом гирлянд ассоциаций. Для этого объекту подбираются синонимы (если это возможно), а затем случайным образом называют другие объекты и составляют комбинации из тех и других. Каждую пару объектов дополняют тем или иным признаком случайного объекта или ассоциациями, которые они вызывают. Основной смысл метода заключается в том, чтобы «расшатать» устоявшиеся представления об объекте. Конечно, подавляющее большинство комбинаций — объект (сионим), признаки и ассоциации — окажутся абсурдными. Однако, на практике 10÷15 % комбинаций составляют интересные идеи.

Мозговой штурм

Метод организует коллективную работу конструкторов. Руководитель «собирает» группу специалистов не более 10 человек и ставит перед ними задачу поиска технических решений; удовлетворяющих определенным признакам. Каждый участник сеанса мозгового штурма, продолжающегося не более одного часа, может высказать любые идеи. Анализ и критика их во время сеанса не допускается. Основной девиз – чем больше идей – тем лучше.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ СОЗДАНИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ

2.1. Схема процесса автоматизированного проектирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов

Рассмотрим проектные задачи, решаемые в процессе проектирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов (рис. 2.1).

Задача синтеза технических объектов направлена на создание новых вариантов проектных решений. Создаваемые в процессе синтеза проектные решения должны быть оформлены на языке оформления проектной документации, например в виде чертежей, схем и пояснительного текста. В этом языке действуют правила, установленные единой системой конструкторской документации (ЕСКД) [24].



Рис. 2.1. Классификация проектных задач

Функциональное описание строится на основе концептуального, причем решающее значение имеет его головная часть. В зависимости от того, на что направлено проектирование на улучшение существующего оборудования, создание новой или обеспечение определенного состояния того или иного процесса, выбирается метод выполнения всей процедуры.

Для поиска технических решений возможно использование семантическое моделирование, т. е. исследование свойств объекта на основе представления знаний о нем с применением логических и лингвистических переменных и средств логического вывода. Методы семантического моделирования используют специальный язык, формализующий аксиоматическое описание области поиска и обеспечивающий получение информации о техническом решении, принадлежащем этой области, логическим выводам.

4.2. Методы поиска технических решений

Приемы и методы поиска технических решений по степени формализации делят на три группы: 1) неформализованные эвристические приемы и методы, состоящие из набора эвристик; 2) частично формализованные эвристические методы-эвроритмы, часть операций в которых описана в виде алгоритмов; 3) полностью формализованные приемы и методы-алгоритмы.

Названные группы весьма отличаются по численности входящих в них приемов и методов. Наиболее многочисленна первая группа. Она включает как общие (инвариантные) методы, применимые к объектам любой техники, так и частные, относящиеся к определенному классу технических систем и их элементов. Полностью формализованные методы (алгоритмы) составляют самую малочисленную группу и относятся лишь к конкретным объектам техники. Однако с развитием методики проектирования все большее число

факторов, разбросов параметров материалов и т.д., поэтому параметры элементов являются случайными величинами. Выходные характеристики партии объектов будут лежать в некотором диапазоне. Хорошо если этот диапазон не выходит за рамки регламентируемого в техническом задании. Учесть влияние разбросов параметров элементов на выходные характеристики и уменьшить это влияние позволяет решение задачи исследования разбросов.

Задача обеспечения надежности направлена на достижение, заданных в техническом задании, показателей надежности. Первая особенность этой задачи заключается в том, что ее решение осуществляется на всех этапах проектирования и при выполнении большинства проектных операций. Вторая особенность заключается в том, что решение этой задачи интегрирует в себе результаты решения практических задач анализа характеристик объекта и исследования их разбросов [24].

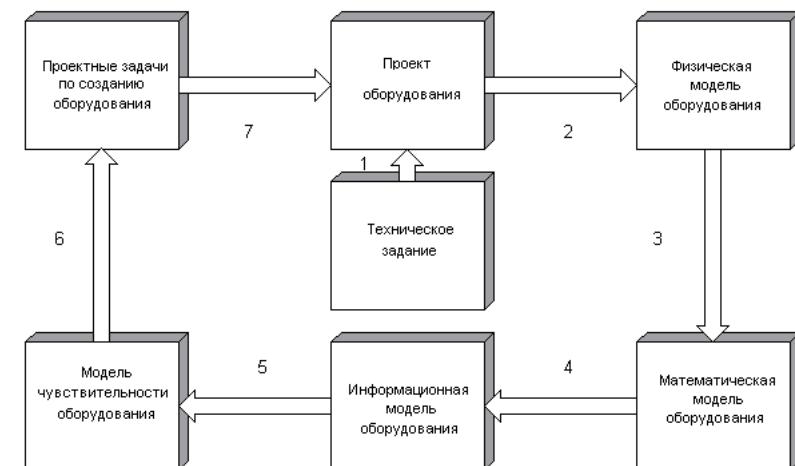


Рис. 2.2. Схема процесса автоматизированного проектирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов

Функциональные элементы множества (рис. 4.1):

W_{ex} – входная величина; $W_{vых}$ – выходная величина; $P(k)$ – постоянная структурная величина; $Z(y)$ – управляющая величина.

Еще один подход к функциональному описанию, когда форма описания функции указывает лишь начальное состояние и конечный результат.

$$Y(S) = (S^H \rightarrow S^K), \quad (4.3)$$

где $Y(S)$ – функция рассматриваемой технической системы, S^H – начальное состояние процесса производства; S^K – конечный результат.

Естественная форма, включающая условия и ограничения:

$$Y(S) = ((S^H \rightarrow S^K), H_{(O)}), \quad (4.4)$$

где $H_{(O)}$ – особые условия и ограничения.

Естественная форма в виде трех компонент:

$$Y_{(S)} = (D_{(O)}, G_{(O)}, H_{(O)}) \quad (4.5)$$

$D_{(O)}$ – указание действия, производимого технической системой, приводящего к желаемому результату; $G_{(O)}$ – указание объектов, на которые направлено действие [32].

Естественное описание функции технической системы с выделением трех основных компонент удобно и для автоматизированного поиска технических решений. В указанных действиях $D_{(O)}$, объекте $G_{(O)}$ и особых условиях $H_{(O)}$ можно выделить ключевые слова, по которым произойдет обращение к банку данных, и информационно-поисковая система выдаст по ним варианты технических решений.

Например, в компоненте $D_{(O)}$ ключевым словом можно выделить «температура», в $G_{(O)}$ – «давление», в $H_{(O)}$ – «ток дуги». По таким ключевым словам информационно-поисковая система выдаст ряд технических решений.

системного подхода и заключается в учете тех или иных факторов, влияющих на функционирование аппаратуры при построении физических моделей [24].

На основе физических моделей получают математические модели (рис. 2.2, стрелка 3), полученные с использованием математических методов и законов соответствующих наук. Они являются основой для расчета выходных характеристик, проектируемой аппаратуры, а также параметров и факторов по которым оценивается фактическое состояние схемы или конструкции [24].

Решение этих задач основано на применении теории графов – разделе математики, оперирующем формальным представлением связей между объектами. Исходным для решения топологических задач является принципиальная схема разрабатываемого устройства, которая по определенным правилам представляется в виде графа. Далее, в зависимости от задачи, над графиком проводятся соответствующие преобразования для получения решения, которое удовлетворяет принятому критерию.

Граф есть некоторое абстрактное представления схемы, не учитывающее электрические параметры схемы.

В результате расчета с использованием математических моделей (рис. 2.2, стрелка 4) получается информационная модель устройства, которая включает в себя расчетные значения выходных характеристик, требования технического задания, информацию из технических условий на элементы оборудования, расчетные значения электрических, тепловых и механических режимов работы элементов, показатели, определяющие надежность и качество изделия, а также множество внутренних параметров схемы и конструкции, которые могут быть управляемыми. Под множеством управляемых параметров понимается перечень внутренних параметров аппаратуры, которые можно изменять в процессе

ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОРГАНИЗАЦИИ ПОИСКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ

4.1. Особенности морфологического анализа при поиске технических решений

Морфологический метод позволяет на основе проанализированных основных конструктивных признаков группы устройств для получения наноматериалов, выбрать альтернативные варианты исполнения и реализации оборудования. Комбинируя их между собой получаем множество различных решений, которые представляют практический интерес [32].

Морфологический анализ включает операции, выполняемые алгоритмически. Сущность его состоит в расщеплении общей функции проектируемого объекта на частные и в отыскании возможных способов их выполнения. То или иное сочетание способов выполнения всех частных функций и составляет вариант технического решения [32].

$$x_k = \bigcap_{i=1}^n u_{ij}; k = \overline{1, m}; i = \overline{1, n}; j = \overline{1, l}, \\ x_k \in X \quad u_{ij} \in U_i \quad (4.1)$$

где x_k – элемент множества технических решений; X – полное множество технических решений; u_{ij} – средство j выполнения функции i ; U_i – множество средств выполнения функции i .

Процесс проектирования реализуется путем моделирования различных физических процессов, протекающих в оборудовании при ее функционировании.

2.2. Алгоритмы и методики моделирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов

Сущность процесса проектирования заключается в разработке технологических процессов производства нового оборудования, с помощью которого с минимальными затратами и максимальной эффективностью можно получать углеродные нанотрубки и фуллерены в требуемых условиях. В результате проектирования создаются новые, более совершенные устройства, отличающиеся от своих аналогов и прототипов более высокой эффективностью за счет использования новых физических явлений и принципов функционирования, более совершенной элементной базы и структуры, улучшенных конструкций и прогрессивных технологических процессов.

Оборудование для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов с заданными параметрами является весьма сложным техническим объектом, включающим большое число составных частей с многообразными связями между ними. Описание таких объектов в процессе их создания и использования должно быть согласовано с возможностями их восприятия человеком. [31]

По характеру отображаемых свойств описания разделяют на функциональные, конструкторские и технологические.

Функциональное описание отображает основные принципы работы и протекающие в оборудовании физические и информационные процессы.

где b – геометрический фактор, k – константа Больцмана, M – молекулярная масса, ρ – плотность кристалла, σ – средняя свободная энергия границы раздела кристалл-расплав, T_{nl} – температура плавления, H_{nl} – энталпия плавления [48].

Повышенное давление пара у маленьких шаровидных кристаллов с радиусом r по сравнению с большими (бесконечно протяженными) можно вычислить по уравнению Гиббса-Томпсона:

$$\frac{p_r}{p_\infty} = e^{\frac{2\sigma M}{RT\rho}} \text{ или } \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \quad (3.32)$$

Здесь: p_r – давление пара маленького кристаллика (капельки) с радиусом r , p_∞ – давление насыщения, которое устанавливается над поверхностью макроскопического кристалла при температуре T , M – молекулярный вес, ρ – плотность, σ – поверхностная энергия на границе кристалл-пар [48].

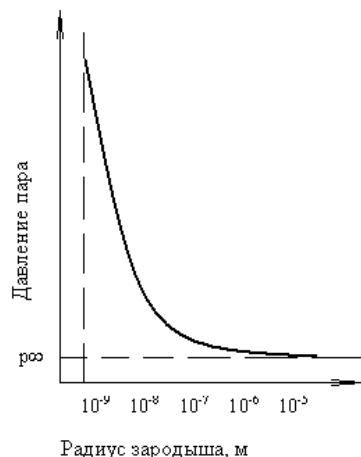
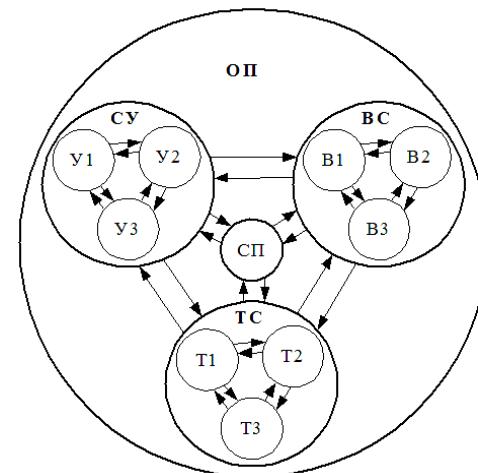


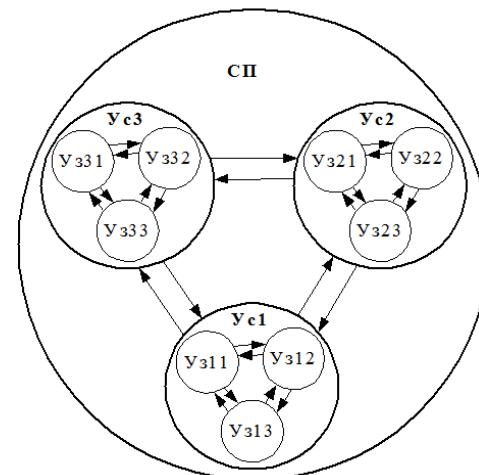
Рис. 3.18. Зависимость давления пара от величины кристалла



Структурная схема объекта проектирования.

ОП – объект проектирования;
СУ – система управления;
ВС – вакуумная система;
ТС – технологическая система;
СП – система перемещений.

Рис. 2.3. Структурная схема объекта проектирования



(Ус1) - устройство транспортирования;
(Ус2) - шлюзовое устройство;
(Ус3) - устройство манипулирования.

Рис. 2.4. Структурная схема блока системы перемещений

Тогда, исходя из обобщенного уравнения первого и второго законов термодинамики для поверхности, можно сделать вывод, что чем больше внутренняя энергия твердого тела, тем выше его механические характеристики (микротвердость Н, износостойкость).

$$dU_F = TdS + \sigma dF + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i, \quad (3.25)$$

где U_F – внутренняя энергия, S – энтропия, σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), F – площадь, φ – потенциал, q – заряд, μ – химический потенциал, n_i – мольная доля вещества [54].

Если учесть, что

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dt, \quad (3.26)$$

где C – теплоемкость, T – температура, то видно, что теплоемкость, а значит энтропия поверхности существенно выше энтропии объема.

Таким образом, можно говорить о том, что у поверхности при увеличении внутренней энергии и повышении твердости может увеличиваться пластичность за счет роста энтропийного фактора

Это положение также получило экспериментальное подтверждение [54].

Модель формирования углеродных нанотрубок и фуллеренов из расплава

Как было показано в Главе 1, нанотрубки и фуллерены эффективно образуются не только в условиях приповерхностной низкотемпературной плазмы, когда все компоненты процесса находятся в конденсированном состоянии.

Работа образования зародышей находится как разность работы, необходимой для образования поверхности, и энергии,

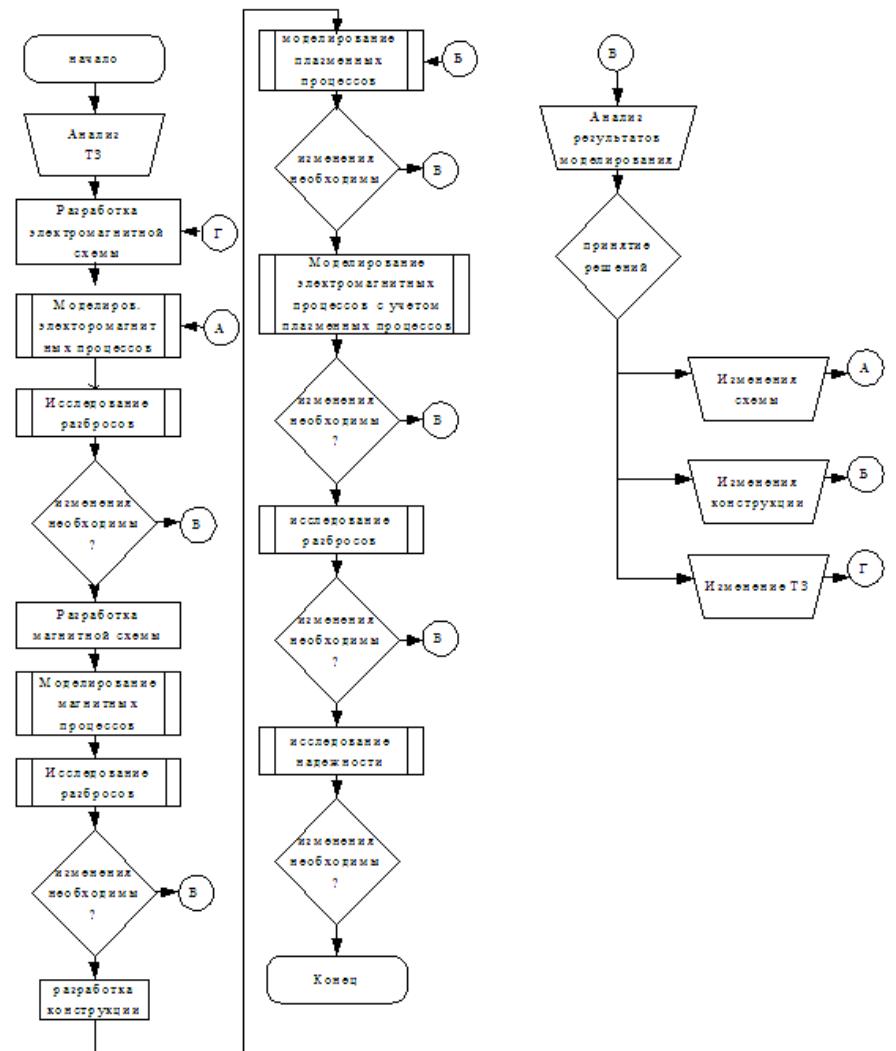


Рис. 2.6. Схема алгоритма методики моделирования установки для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов

структуры металл-диэлектрик-металл. В качестве наглядной иллюстрации параллельно проводится аналогия с каплей, отрывающейся от края трубы. Первоначально граница раздела между металлом и диэлектриком электрически нейтральна. При приложении к металлическим областям потенциала на этой границе начинает накапливаться заряд [2].

Это продолжается до тех пор, пока его величина не окажется достаточной для отрыва и туннелирования через диэлектрик одного электрона. После акта туннелирования система возвращается в первоначальное состояние. При сохранении внешнего приложенного напряжения все повторяется вновь. Таким образом, перенос заряда в такой структуре осуществляется порциями, равными заряду одного электрона. Процесс же накопления заряда и отрыва электрона от границы металла с диэлектриком определяется балансом сил кулоновского взаимодействия этого электрона с другими подвижными и неподвижными зарядами в металле [2].

Рассмотренные квантовые явления уже используются в разработанных к настоящему времени наноэлектронных элементах для информационных систем [2].

Методы определения поверхностной и межфазной энергии

В противоположность поверхностной энергии жидкостей измерить свободную поверхностную энергию кристаллов значительно труднее, при этом данные, полученные различными методами, колеблются в широких пределах, часто различаясь в несколько раз. Этот разброс обусловлен прежде всего влиянием условий опыта и влиянием реальной структуры кристаллов. Наличие различных элементарных дефектов (например, точечные дефекты, отдельные дислокации или их скопления возле границ зерен и т. д.) и микроскопических нарушений (например, микротрешины,

системы; $R: \{n_b^k = p_u(n_d^k)\}$ – математические схемы, описывающие отношения между признаками элементов и признаками систем; $\Pi_a\{\pi_a\}$ – множество признаков, определяющих взаимодействие системы со средой;

$O\Pi_1 \rightarrow O\Pi_2 \rightarrow \dots O\Pi_l, l = \overline{1 \dots L}$ – процесс проектирования;

$O\Pi_1, O\Pi_2 \dots O\Pi_l$ – описание объекта проектирования на разных этапах его разработки;

$O\Pi_1 = C_0 = \{c_1, c_2, \dots c_u\}$ – целевое описание объекта проектирования;

$O\Pi_2 = \{C_0, \Pi_m\}$ – концептуальное описание объекта проектирования.

Функциональное описание объекта содержит множество признаков, определяющих взаимодействие системы со средой Π_a , и правило упорядочения смены состояний $W: O\Pi_3 = \{\Pi_a, W\}$.

Структурное описание системы включает следующие множества: элементов, составляющих систему N ; признаков, характеризующих элементы на всех этапах жизненного цикла Π_B ; связей между всеми элементами системы V , т.е. $O\Pi_4 = \{N, \Pi_B, V\}$.

Динамическое описание включает математические модели, построенные на множестве признаков, определяющих взаимодействие системы со средой Π_a , множестве элементов времени T и математических схемах, описывающих отношения между признаками элементов и признаками системы [32]: $O\Pi_5 = \{\Pi_a, T, R: (\Pi_B^k = p_u(n_d^k))\}$

Важный аспект проектирования оборудования – разработка наиболее экономичного для данных производственных условий варианта перехода от описания конструкции в виде математической модели к готовому изделию [25].

Математическую модель любого объекта характеризуют внутренними, внешними, выходными параметрами и фазовыми переменными. Внутренние параметры модели определяются

Будь электрон классической частицей, обладающей энергией E , он, встретив на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии U , должен был бы отразиться от этой преграды. Однако как волна он хотя и с потерей энергии, но проходит через эту преграду. Соответствующая волновая функция рассчитываются из уравнения Шредингера

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0. \quad (3.21)$$

Коэффициент прозрачности прямоугольного барьера, равный модулю отношения плотности потока прошедших частиц к плотности потока упавших выражается следующим образом:

$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{2L}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right\}, \quad (3.22)$$

$$\text{где } D_0 = 4 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2} \right)^2 \right]^{-1}, k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, k_2 = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}.$$

Эта величина тем выше, чем геометрически тоньше барьер и меньше разница между энергией падающего электрона и высотой барьера [2].

Квантовое ограничение, проявляясь в наноразмерных структурах, накладывает специфический отпечаток и на туннелирование. Так, квантование энергетических состояний электронов в очень тонких, периодически расположенных потенциальных ямах приводит к тому, что туннелирование через них приобретает резонансный характер, то есть туннельно просочиться через такую структуру могут лишь электроны с определенной энергией [2].

Другим специфическим проявлением квантового ограничения является одноэлектронное туннелирование в условиях кулоновской блокады (рис. 3.17). Рассмотрим пример прохождения электроном

Математическую модель объекта проектирования, представляющего объединение компонентов, получают на основе математических моделей компонентов, входящих в объект. Объединение компонентных уравнений в математическую модель объекта осуществляется на основе фундаментальных физических законов, выражающих условия непрерывности и равновесия фазовых переменных. Уравнения, описывающие эти законы, называют топологическими, они отражают связи между компонентами в устройстве. Совокупность компонентных и топологических уравнений для проектируемого объекта образует систему, являющуюся математической моделью объекта [31].

Математические модели деталей и процессов на микроуровне отражают физические процессы, протекающие в сплошных средах и непрерывном времени. Независимыми переменными в этих моделях являются пространственные координаты и время. В качестве зависимых переменных выступают переменные, такие как потенциалы, напряженности полей, концентрации частиц, деформации и т. п. Взаимосвязи переменных выражаются с помощью уравнений математической физики – интегральных, интегродифференциальных или дифференциальных уравнений в частных производных. Эти уравнения составляют основу математических моделей на микроуровне [25].

Для получения законченной математической модели, используемой в задачах проектирования, необходимо дополнительно выполнить ряд процедур:

- выбрать краевые условия. Краевые условия представляют собой сведения о значениях фазовых переменных и (или) их производных на границах рассматриваемых пространственных и временных областей;

Аналогичные закономерности поведения характерны и для свободного электрона, находящегося в твердотельной структуре ограниченного размера или области твердого тела, ограниченной непроницаемыми потенциальными барьерами. В случае нанотрубки (рис. 3.15), в поперечном направлении возможно распространение только волн с длиной, кратной геометрическим размерам структуры. Разрешенные значения волнового вектора для одного направления задаются соотношением $k = 2\pi/\lambda_n = n\pi/2R$, ($n = 1, 2, 3, \dots$), где R – радиус углеродной нанотрубки. Для соответствующих им электронов это означает, что они могут иметь только определенные фиксированные значения энергии, то есть имеет место дополнительное квантование энергетических уровней. Это явление получило название квантового ограничения [2]. Вдоль же нанотрубки могут двигаться электроны с любой энергией.

Запирание электрона с эффективной массой m^* , по крайней мере в одном из направлений, в соответствии с соотношением неопределенности приводит к увеличению его импульса на величину $\hbar/2R$. Соответственно увеличивается и кинетическая энергия электрона на величину $\Delta E = \hbar^2 k^2 / 2m^* = (\hbar^2 / 2m^*) (\pi^2 / 4R^2)$. Таким образом, квантовое ограничение сопровождается как увеличением минимальной энергии запертого электрона, так и дополнительным квантованием энергетических уровней, соответствующих его возбужденному состоянию. Это приводит к тому, что электронные свойства наноразмерных структур отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они сделаны [2].

Физической основой передачи электронов в углеродной нанотрубке является явление полного внутреннего отражения (ПВО) электронной волны от границы раздела двух сред с различными показателями преломления. Для его реализации в углеродной нанотрубке показатель

$$L_\varphi(Z) = f(Z), \quad (2.2)$$

где $Z = (t, x_1, x_2, x_3)$ – вектор независимых переменных; $f(Z)$ – функция, выражающая заданные внешние воздействия на исследуемую среду; L – дифференциальный оператор; $\varphi(Z)$ – функция, определяемая природой описываемого объекта. [25]

В частных случаях в вектор Z может входить менее четырех переменных. Если в Z отсутствует t , то уравнение является стационарным, в противном случае – нестационарным. Уравнение может быть одно-, двух- и трехмерным в зависимости от числа переменных x_i в векторе Z [25].

В качестве L могут фигурировать также интегральные или интегродифференциальные операторы [25].

На макроуровень переход осуществляется путем выделения в моделируемом объекте конечного числа частей (элементов). Такое выделение можно представить как дискретизацию пространства, при которой из независимых переменных исключаются пространственные координаты. Вместо полей фазовых переменных $\varphi(Z)$ появляется конечное число фазовых переменных $\varphi(t)$, каждая из которых относится к определенному элементу дискретизированного пространства [25].

При переходе к представлениям макроуровня уравнение (2.2) превращается в систему обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$\Psi(V, V, t) = 0, \quad (2.3)$$

где V – вектор фазовых переменных, $V = dV/dt$.

Состояние объекта выражается значениями фазовых переменных. Типичные ММ на макроуровне, представленные уравнениями (2.3) с заданными начальными условиями V_0 , описывают непрерывные процессы

8. Ток в цепи катушки определяется по формуле $I = [\Delta]S_{np}$, A , $[\Delta]$ – допускаемая плотность тока, $[\Delta] = 2 \div 4$ А/мм²; S_{np} – площадь сечения провода, мм², $S_{np} = \frac{\pi d_{np}^2}{4}$.

9. Требуемое значение числа витков определяется по формуле: $\omega = \frac{I_\omega}{I}$.

10. Площадь окна катушки Q_0 определяется по формуле: $Q_0 = \omega \cdot (k \cdot d_{np})^2$, где k – коэффициент, учитывающий толщину и вид изоляции, $k = 1,1 \div 1,6$.

Примечание. Большому диаметру провода d_{np} соответствует меньшее значение коэффициента k .

11. Габариты окна катушки выбираются исходя из соотношения:

$$Q_0 = \frac{D_H - D_B}{2} \cdot l_k, \text{ где } l_k \text{ – длина катушки, м; } D_H, D_B \text{ – наружный и внутренний диаметры катушки, м.}$$

12. Средняя длина витка определяется по формуле: $l_{cp} = \frac{\pi}{2} \cdot (D_H + D_B)$, м.

13. Сопротивление обмотки определяется по формуле: $R = \rho \cdot \frac{l_{cp} \cdot \omega}{S_{np}}$,

где ρ – удельное сопротивление медной проволоки, $\rho = 1,75 \cdot 10^{-8}$ Ом·м,

$$S_{np} = \frac{\pi \cdot d_{np}^2}{4}, \text{ м}^2.$$

14. Требуемое рабочее напряжение определяется по формуле: $U = I \cdot R$, В.

Примечание. Если величина U получилась достаточно большой $U > 220$ В или весьма малым $U \leq 30$ В, то производится повторный расчет на другой диаметр проволоки [52].

Адекватность математических моделей

Модель считается адекватной, если отражает заданные свойства объекта с приемлемой точностью. Точность определяется как степень совпадения значений выходных параметров модели, и объекта. Пусть ε_j – относительная погрешность модели по j -му выходному параметру:

$$\varepsilon_j = \left(\tilde{y}_j - y_j \right) / y_j, \quad (2.5)$$

где \tilde{y}_j – j -й выходной параметр, рассчитанный с помощью модели; y_j – тот же выходной параметр, имеющий место в моделируемом объекте [33].

Погрешность модели ε_M по совокупности учитываемых выходных параметров оценивается одной из норм вектора $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m)$, например:

$$\varepsilon_M = \max_{j=1,m} |\varepsilon_j| \text{ или } \varepsilon_M = \sqrt{\sum_{j=1}^m \varepsilon_j^2}. \quad (2.6)$$

Точность модели различна в разных условиях функционирования объекта. Эти условия характеризуются внешними параметрами. Если задаться предельной допустимой погрешностью $\varepsilon_{\text{пред}}$, то можно в пространстве внешних параметров выделить область, в которой выполняется условие $\varepsilon_M < \varepsilon_{\text{пред}}$ [33].

Эту область называют областью адекватности (OA) модели. Возможно введение индивидуальных предельных значений $\varepsilon_{\text{пред} j}$ для каждого выходного параметра и определение OA как области, в которой одновременно выполняются все m условий вида $|\varepsilon_j| \leq \varepsilon_{\text{пред} j}$ [33].

5. приведенная геометрическая проводимость зазора определяется по формуле: $\Lambda = \frac{l_m \cdot G}{S_m}$.

6. Рабочая точка магнитной системы находится так: $\alpha = \arctg \Lambda$ с соответствующим определением координат рабочей точки H_p и B_p .

Примечание. Рабочая точка системы находится графически как точка пересечения луча, проведенного из начала координат под углом α . (Отсчет ведется от оси H , см. [51]).

7. Расхождение H_α и H_p , B_α и B_p рассчитываются по формулам:

$$\Delta_H = \frac{H_\alpha - H_p}{H_\alpha} \cdot 100\%,$$

$$\Delta_B = \frac{B_\alpha - B_p}{B_\alpha} \cdot 100\%$$

Примечание. Если расхождения Δ_H и Δ_B составляют более 10%, то производится корректировка расчета изменяют I_m или S_m , или I_m и S_m одновременно и производят повторный расчет.

8. Индукция поля в рабочем зазоре определяется по формуле: $B_3' = \frac{B_p \cdot S_m}{20S_3}$.

9. Сравниваем B_3 и B_3' . В случае необходимости производится повторная корректировка.

10. Габариты нейтрального сечения определяются по формуле: $c \times c = S_m$.

Примечание. В случае необходимости количество магнитов может быть увеличено до двух и более. Тогда габариты нейтрального сечения определяются по формуле: $c \times c = \frac{S_m}{n}$, где n – число магнитов.

имеющих формулу гиперпараллелепипеда, который задается р двусторонними неравенствами: $q'_k \leq q_k \leq q''_k, k = \overline{1, p}$, где p – размерность пространства внешних параметров.

В библиотеку моделей элементов наряду с алгоритмом, реализующим модель, и номинальными значениями параметров должны включаться граничные значения внешних параметров q'_k и q''_k , задающие область адекватности [33].

На рис.2.7 дано графическое представление области адекватности и аппроксимирующего ее гиперпараллелепипеда. Такое представление удобно для двумерных случаев.

Возможно использование и других аппроксимаций ОА, например областей с линеаризованными границами в виде участков гиперплоскостей, областей в форме гиперсфер и т. п.

Универсальность

При определении ОА необходимо выбрать совокупность внешних параметров и совокупность выходных параметров, отражающих учитываемые в модели свойства. Типичными внешними параметрами при этом являются параметры нагрузки и внешних воздействий (электрических, механических, тепловых, радиационных и т.п.). Увеличение числа учитываемых внешних факторов расширяет применимость модели, но существенно удорожает работу по определению ОА. Выбор совокупности выходных параметров также неоднозначен, однако для большинства объектов число и перечень учитываемых свойств и соответствующих им выходных параметров сравнительно невелики, достаточно стабильны и составляют типовой набор выходных параметров. Например, для макромоделей оборудования для производства углеродных нанотрубок и

Продольное поле Φ_{prod} получают с помощью соленоида и используют для придания дуге большей жесткости и устойчивости. Φ_{prod} несколько повышает температуру в центре столба дуги в связи с магнитным давлением $p_m = \frac{H^2}{8\pi}$, которое согласно формуле $p_m = p_m$ уравновешено давлением p_m («Давление пинча» уравновешивается изнутри термическим давлением плазмы).

Поперечное поле

В этом случае целесообразно рассматривать дугу как гибкий проводник с током. Поперечное магнитное поле, накладываясь на собственное поле дуги в контуре, может вызвать ее отклонение в ту или другую сторону (рис.3.14). В той части контура, где силовые линии $\Phi_{соб}$ и $\Phi_{поп}$ совпадают, создается избыточное магнитное давление и дуга отклоняется в сторону более слабого поля [26].

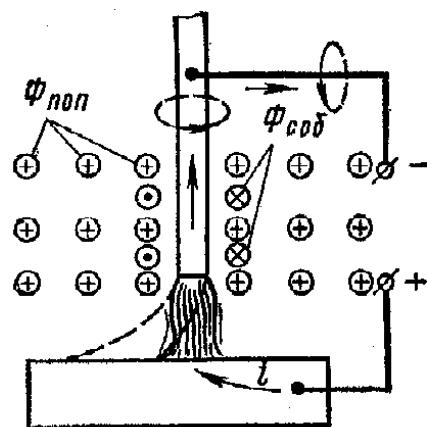


Рис. 3.14. Поперечное магнитное поле и дуга

моделируемого объекта, называется полной моделью, а ММЭ, менее универсальные и точные, но более экономичные по сравнению с полной моделью, называются макромоделями.

2.4. Имитационное моделирование процессов функционирования проектируемых технических систем

В настоящее время при решении задач проектирования широко используется системный подход, основанный на последовательном переходе от общего к частному. При этом на каждом этапе используются модели различной степени детализации. Поскольку на начальных этапах достаточно сложно определить границы системы и внешней среды строится приближенная модель, которая последовательно уточняется на основе информации, получаемой в ходе модельных экспериментов. Таким образом возникает задача преобразования модели предыдущего этапа к модели последующего применительно к целям исследования [34].

При рассмотрении вопросов, связанных с преобразованием моделей особое внимание требуется уделить выбору инструментальных средств, которые обеспечивают возможность анализа структурных компонентов предыдущего уровня и переход к следующему уровню детализации. Различные виды представления систем на определенном уровне ставят задачу методологического характера для реализации комплексного подхода такого преобразования. Основной задачей в данном случае является выбор методики синтеза концептуального представления для интеграции разнородных информационных представлений реального мира. В качестве критерия эффективности построения такой модели можно определить ее роль в качестве посредника между группой лиц, осуществляющих неформализованные представления реального мира в

3.3. Влияние магнитного поля на формирование углеродных нанотрубок и фуллеренов

Внешнее магнитное поле по отношению к оси столба дуги может быть либо продольным, либо поперечным. Все промежуточные случаи могут быть сведены к этим двум [26].

Продольное поле

В этом случае направления магнитного и электрического полей совпадают. Поэтому на дрейфовое движение заряженных частиц магнитное поле влиять не будет. Однако электроны и ионы обладают еще тепловой скоростью хаотического движения и скоростью амбиполярной диффузии [44].

Магнитное поле искривляет путь частицы и заставляет двигаться ее по ларморовскому радиусу r с угловой частотой:

$$\omega = \frac{qB}{mc}. \quad (3.18)$$

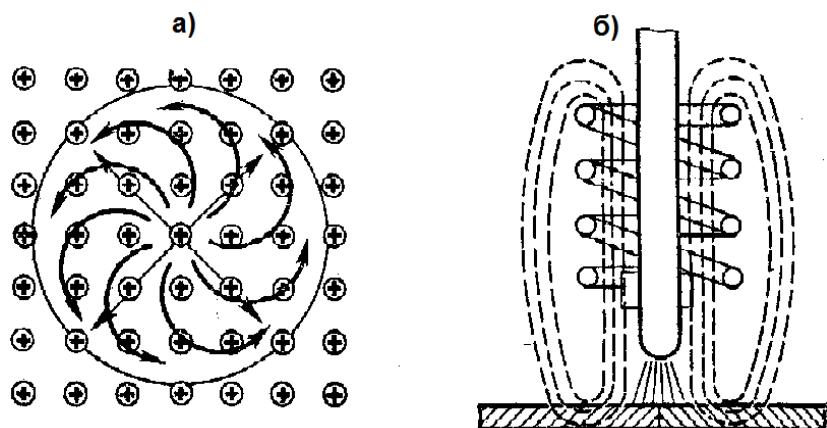


Рис. 3.13. Действие продольного магнитного поля на дугу (а); устройство направляющего соленоида (б)

Общие правила описания моделей требуют обязательное соблюдение условия принципа подобия, который может быть сформулирован следующим образом: моделируемая система S отображается в некоторый идеализированный образ системы $Mod(S)$ при помощи отношения ϕ_1 выражающее выделение и отображение отдельных структурных элементов, отношение ϕ_2 изоморфно отображает идеализированный образ в модель $Mod(Mod(S))$, которая представляет собой алгоритмическое описание процессов, происходящих в исследуемой системе.

Рассмотрим функционирование системы с точки зрения ее отображения в модель. Каждый алгоритм $A_i \in A$, описывающий функционирование отдельной компоненты (процесса) исследуемой системы в виде конечной последовательности функциональных операторов:

$$\varphi_{ij}(X_{ij}, Y_{ij}), j=1, m_i \quad (2.7)$$

где: m_i – число функциональных операторов, X_{ij} , Y_{ij} обозначают соответственно множества входных данных и множество результатов применения функциональных операторов (2.7).

При этом:

1. Функциональный оператор $\varphi_i(X_i, Y_i)$ считается функционально эквивалентным оператору $\varphi_j(X_j, Y_j)$ если из $(X_i=X_j) \rightarrow (Y_i=Y_j)$;
2. Функциональный оператор $\varphi(X, X)$ будем считать пустым функциональным оператором;
3. Функциональные операторы $\varphi_i(X_i, Y_i)$ и $\varphi_j(X_j, Y_j)$ являются функционально независимыми если выполняется условие:

$$(X_i \cap X_j = \emptyset) \cap (Y_i, Y_j = \emptyset);$$

Таблица 3.2.

Среднеквадратичная скорость частиц различных элементов
при $T \sim 6000$ К

Вид превращений	Характерная скорость превращений
Изменения в первой координационной сфере:	
• Деформационное	• Высокая
• Деконструктивное	• Низкая
Изменения во второй координационной сфере:	
• Со смещением	• Высокая
• Реконструктивное	• Низкая
Разупорядочение:	
• С вращением	• Высокая
• С замещением	• Низкая
Изменение типа связи	Превращение графита в алмаз происходит при высоких давлениях и температурах

Соединения углерода с металлами получили название карбидов. Карбиды представляют собой твердые, тугоплавкие, часто химически стойкие вещества. Например, карбид титана не вступает в реакции с H_2O и HCl даже при $6000^\circ C$ [49].

Большинство карбидов взаимодействуют с H_2O и HCl :

данном структурном уровне, и, во-вторых, отобразить набор семантически связанных понятий в описание модели.

Поэтому для отражения особенностей предметной области, описание формулируется на основе сети элементов, которая структурно близка к семантическим сетям.

На логическом уровне сеть элементов задается пятеркой:

$$N = \langle I, X, K, Q, R \rangle, \quad (2.8)$$

где I – имя сети, $X = \{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ – множество элементов сети, K – множество ключей сети N , $Q = \{q_1, q_2, \dots, q_s\}$ – множество типов бинарных отношений между элементами сети, R – множество связей элементов сети.

Данное представление задает структуру сети и соответствующую модель данных. Кроме описания структуры необходимо определить набор операторов преобразования сети и поиска на сети. Реализация взаимодействия этих операторов осуществляется при помощи назначения каждому элементу сети (2.8) уникального ключа $k_i \in K$.

Множество типов отношений Q сети (2.8) не является строго фиксированным и в процессе формирования и преобразования сети может дополняться новыми. С теоретической точки зрения, в сети элементов роль типов бинарных отношений одинакова, однако, целесообразно выделение множества стандартных типов $Q_T \in Q$, которые могут создаваться автоматически при инициализации сети.

Определим множество элементов непосредственно связанных с некоторым элементом с ключом k_i :

$$Y(k_i) = \{ k_j \mid \langle q_i, k_j \rangle \in R(k_i), q_i \in Q, k_j \in K \} \quad (2.9)$$

Соответственно множество элементов ссылающихся на элемент с ключом k_i : $G(k_i) = \{ k_j \mid k_i \in Y(k_j), k_i, k_j \in K \}$.

Из полученного суммарного фрагмента создается часть молекулы фуллерена C_{60} , содержащая 40 атомов, шесть замкнутых пятиугольников и десять замкнутых шестиугольников. Для завершения строительства молекулы C_{60} , достаточно к построенной структуре присоединить два фрагмента, которые представляют собой двойные шестиугольники [46].

Молекула C_{70} получается из молекулы C_{60} введением пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область сферы и соответствующим ее растяжением[4].

3. Превращения с разупорядочением

В образующейся при горении дуги саже содержатся самые разнообразные наноразмерные структуры углерода. В электрической дуге с графитовыми электродами образуются преимущественно многостенные нанотрубки, диаметр которых изменяется в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров. Такие нанотрубки отличаются различной хиральностью, что определяет различие их электронной структуры и электрических характеристик [4]. Это превращения с разупорядочением (переход порядок – беспорядок). Согласно классификации Бюргера, превращения могут происходить вследствие вращения определенных атомных группировок или статистического распределения атомов по эквивалентным местам решетки. Превращение первого типа протекает обычно быстро, а последнего медленно [48].

4. Превращения с изменением типа связи

Если кристаллографические превращения связаны с ясно выраженным изменением характера связи, их следует выделить в отдельную группу. Например, между атомами углерода в алмазе имеет место чисто гомеополярная связь, в то время как в графите появляется высокая доля металлической связи.

- отношения Q транзитивны, антирефлексивны и антисимметричны;
- набор отношений постоянен для заданного уровня детализации;
- существует единственный корень в который не входит ни одного ребра и множество вершин из которых не выходит ни одного ребра;
- иерархия «род – вид» имеет листья типа P_o , остальные вершины типа P_I ;
- иерархия «целое-часть» содержит все вершины типа P_o ;
- в иерархиях с $Q_1=Q_2$, представляющих собой отношения вида «целое – часть» с одним корнем – множество листьев совпадает.

Все остальные отношения приводятся к классическим транзитивным отношениям Минского [38].

Зафиксируем множество иерархий предметной области W и рассмотрим некоторый информационный язык (ИЯ) отображения и обработки информации, существенной при построении модели заданного уровня детализации. Рассматриваемый язык должен включать множество понятий предметной области W , множество предикатов F , логические связки и кванторы.

Сложные выражения строятся в виде совокупности простых высказываний, связанных логическими связками и кванторами. Простые высказывания, имеющие смысл в данной ПО, определяются как данные, машинным представлением которых является база данных содержащая множество таких высказываний.

Таким образом, на концептуальном уровне моделируемая система представляется в виде трех иерархий. Первая из них позволяет описывать моделируемые объекты в терминах класс-подкласс-событие-атрибут-значение. Вторая определяет структуру отдельных элементов модели в

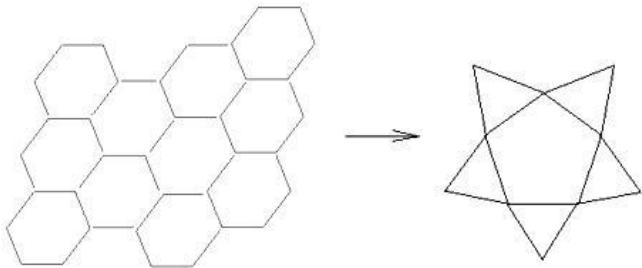


Рис. 3.10. Превращения в первой координатной сфере – изменяется число ближайших соседей, т.е. координационное число

измененными условиями координации (рис.3.10). Слабая связь между слоями графита, состоящих из шестиугольников, позволяет предположить, что при разрушении графита именно эти отделяемые друг от друга слои и их фрагменты, образуют поверхности фуллеренов и нанотрубок[4].

2. Превращения во второй координационной сфере

При таких полиморфных превращениях число ближайших соседей сохраняется, а изменяется только число дальних. Так как большая часть энергии решетки обусловлена силами связи между ближайшими соседними частицами, различие в энергиях обеих модификаций незначительно [42]. В результате этих превращений осуществляется преобразование графитной плоскости в фуллерен.

Одна из версий, как из фрагментов графитовых плоскостей идет сборка молекулы фуллерена.

При умеренном нагреве графита разрываются более слабые межплоскостные π -связи и материал начинает «расслаиваться». В результате радиационного взаимодействия частиц плазмы и фотонов, испаряемый слой разбивается на отдельные фрагменты (разрыв ряда σ -связей). Эти фрагменты состоят из разного числа шестиугольников и из

элемента для организации управления ходом моделирования, а также интерпретации результатов моделирования и представления этих результатов в требуемой форме.

2.5. Иерархическая структура технико-экономического проектирования

В общем виде иерархическую структуру технико-экономического проектирования может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned} extrF(X, Y) = & \left\{ \left(\left(\left(f_{j_i, j_{i-1}}^{k_{j_i}} (X_{j_i, j_{i-1}}) \phi_{j_{i-1}, j_{i-2}}^{l_{j_{i-1}}} (X_{j_i, j_{i-1}}, X_{j_{i-1}, j_{i-2}}, Y_{j_{i-1}, j_{i-2}}) \right) \right. \right. \right. \\ & k_{j_i} = 1, \dots, K_{j_i}, l_{j_{i-1}} = 1, \dots, L_{j_{i-1}} \} & j_i = 1, \dots, M_{i, j_{i-1}} \} & j_{i-1} = 1, \dots, M_{i-1} \} & i = 1, \dots, I \}; \\ & G(X, Y) \leq B, C_{j_{i-1}} (X_{j_i, j_{i-1}}, X_{j_{i-1}, j_{i-2}}, Y_{j_{i-1}, j_{i-2}}) \leq B_{j_{i-1}}; \\ & \left\{ \left(G_{j_i, j_{i-1}} (X_{j_i, j_{i-1}}) \leq B_{j_i, j_{i-1}}, j_i = 1, \dots, M_{i, j_{i-1}} \right) \right\} & j_{i-1} = 1, \dots, M_{i-1}; \\ & X_{j_i, j_{i-1}} \subset X_{j_{i-1}}, j_i = 1, \dots, M_{i, j_{i-1}}, j_{i-1} = 1, \dots, M_{i-1}; \\ & X_{j_i, j_{i-1}} = \phi_{j_i, j_{i-1}} (X_{j_{i-1}}), X_{j_{i-1}, j_{i-2}} \cap Y_{j_{i-1}, j_{i-2}} = \emptyset \end{aligned}$$

В последнем выражении:

i – индекс уровня ЛПР (индекс уровня модели);

I – множество индексов уровней моделей;

j_i – индекс модели i -го уровня;

M_i – множество индексов моделей i -го уровня;

$j_i j_{i-1}$ – индекс модели i -го уровня, подчиненной j_{i-1} -й модели ($i - 1$)-го уровня;

X – множество всех переменных всех моделей;

Y – множество агрегатных состояний;

$X_{j_{i-1}}$ – множество переменных моделей i -го уровня, подчиненных j_{i-1} -й модели ($i - 1$)-го уровня;

Условие существования плазмы является некоторая минимальная плотность заряженных частиц.

Эта плотность определяется из неравенства

$$L \gg D, \quad (3.16)$$

где L – линейный размер системы заряженных частиц, D – дебаевский радиус экранирования, представляющий собой то расстояние, на котором происходит экранирование кулоновского поля любого заряда плазмы.

Если размеры области, занимаемой ионизированным газом с заданной концентрацией $n = n_e$ и электронной температурой T_e , значительно превосходят R_D , то внутри этой области можно считать $n_e \approx n_i$, а если есть многозарядные ионы с зарядом Z_i , то

$$\sum z_i n_i = n_e. \quad (3.17)$$

Это условие квазинейтральности [44].

3.2. Модели полиморфных структурных изменений углеродных нанотрубок и фуллеренов

Расположение атомов С в кристаллической структуре графита может быть определено, как двумерное. Графит состоит из слоев, которые выложены правильными шестиугольниками с длиной сторон 0,142 нм. Сами слои разделены расстоянием 0,355 нм (рис.3.9). Атомы в пределах шестиугольников образуют весьма прочную ковалентную связь (σ -связь). На образование этой связи идет по три валентных электрона каждого из атомов. В то же время слои между собой связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием (π -связь). На образование этой связи затрачивается по одному оставшемуся валентному электрону каждого из атомов.

Одноуровневая и двухуровневая модели являются частными случаями построенной иерархической модели [39].

Одноуровневая модель принятия решений соответствует одному ЛПР (локальный выбор эффективных решений). Из общей модели она получается фиксированием индекса j :

$$\begin{aligned} extr\{F_{j_i, j_{i-1}}(X_{j_i, j_{i-1}}) &= \{f_{j_i, j_{i-1}}^{k_{j_i}}(X_{j_i, j_{i-1}})\}_{k_{j_i}=1, \dots, K_{j_i, j_{i-1}}} \}, \\ G(X, Y) \leq B, G_{j_i, j_{i-1}}(X_{j_i, j_{i-1}}) &\leq B_{j_i, j_{i-1}} \end{aligned}$$

Двухуровневая модель получается из общей модели, если зафиксировать индекс некоторой модели ($i-1$)-го уровня и рассматривать все подчиненные ей модели. В этом случае мы имеем следующее формальное представление[39]:

$$\begin{aligned} extrF(X, Y) = extrF_{j_{i-1}}(X, Y) &= \left\{ \left\{ f_{j_i, j_{i-1}}^{k_{j_i}}(X_{j_i, j_{i-1}}), \phi_{j_{i-1}, j_{i-2}}^{l_{j_{i-1}}}(X_{j_i, j_{i-1}}, X_{j_{i-1}, j_{i-2}}, Y_{j_{i-1}, j_{i-2}}) \right. \right. \\ k_{j_i} &= 1, \dots, K_{j_i}, l_{j_{i-1}} = 1, \dots, L_{j_{i-1}} \} \\ j_i &= 1, \dots, M_{i, j_{i-1}} \}; \\ G(X, Y) \leq B, C_{j_{i-1}}(X_{j_i, j_{i-1}}, X_{j_{i-1}, j_{i-2}}, Y_{j_{i-1}, j_{i-2}}) &\leq B_{j_{i-1}}; \\ \{G_{j_i, j_{i-1}}(X_{j_i, j_{i-1}}) \leq B_{j_i, j_{i-1}}, j_i = 1, \dots, M_{i, j_{i-1}} \}; \\ X_{j_i, j_{i-1}} &= \phi_{j_i, j_{i-1}}(X_{j_{i-1}}) \end{aligned}$$

Предложенная иерархическая структура технико-экономического проектирования может быть использована при разработке информационной системы поддержки принятия решений при проектировании процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.

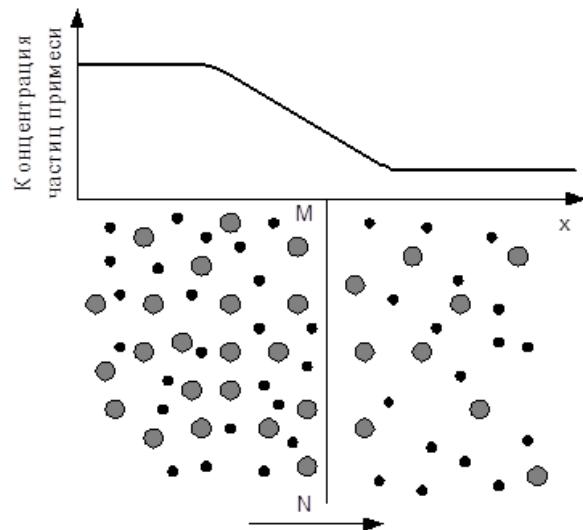


Рис. 3.8. Схематическое расположение неравномерного распределения частиц примеси (большие окружности) по объему, занимаемому основным газом (маленькие окружности)

проходить слева направо, чем обратно. Это означает, что имеется диффузионный поток q примесных частиц в направлении положительной оси X . Этот поток должен быть пропорционален величине наклона кривой изменения концентрации, т. е. градиенту концентрации n :

$$q = -D \cdot grad n, \quad (3.14)$$

где D — коэффициент диффузии.

Знак минус здесь стоит потому, что на правление градиента считается от меньшего давления к большему, а сила действует обратно [44].

в газе разрядного промежутка (ионизация газов) или поступать в него за счет эмиссии электронов с поверхности электродов. При прохождении электрического тока через газовый промежуток положительные ионы перемещаются к отрицательному полюсу (катоду), а — к положительному (аноду) [41].

Анодная область имеет большую протяженность и меньший градиент напряжения, чем катодная область. Падение напряжения в анодной области создается в результате извлечения электронов из столба дуги и ускорением при входе их в анод. Электрон, попавший на анодную поверхность, отдает углероду не только запас кинетической энергии, но и энергию работы выхода, поэтому анод получает энергию от столба дуги не только в виде потока электронов, но и в виде теплового излучения [40].

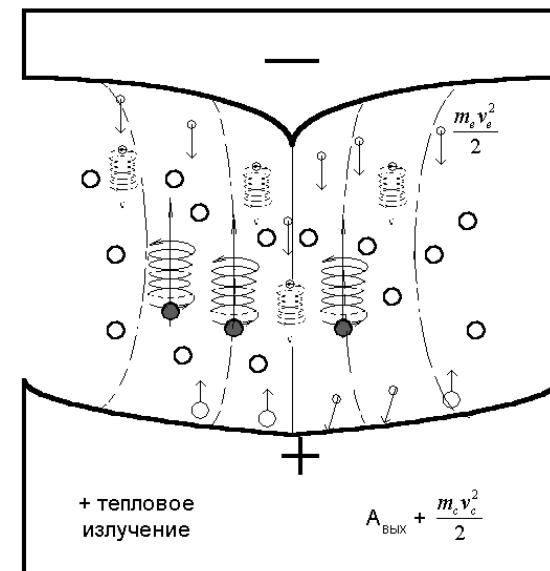


Рис. 3.1. Схематичное изображение процессов, происходящих в плазме

В результате сложения обоих движений возникает движение по спирали, ось которой параллельна магнитному полю (рис.3.6). Шаг винтовой линии $h = v_1 T = vT \cos \alpha$. Подставив в последнее выражение

$$T = \frac{2\pi m}{Bq}, \text{ получим}$$

$$h = 2\pi nv \cos \alpha / (Bq). \quad (3.13)$$

Если скорость v заряженной частицы составляет угол α с направлением вектора B неоднородного магнитного поля, индукция которого возрастает в направлении движения частицы, то скорость и шаг винтовой линии уменьшаются с ростом B [42].

Хиральность нанотрубки зависит от угла закручивания ионов.

Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики.

В результате происходит образование углеродныхnanoструктур – углеродные нанотрубки и фуллерены, которые осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом. Причем, катодный осадок (депозит) содержит преимущественно нанотрубки.

Максимальный выход нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги, необходимом для ее стабильного горения [4].

Фуллерен имеет форму шара, т.к. равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии [4].

В центре дуги, в зоне высокого давления образуются нанотрубки, которые имеют наибольшую поверхностную энергию, а фуллерены, имеющие наименьшую поверхностную энергию, образуются в зоне меньшего давления (рис. 3.7).

Электрон, под действием сил электрического поля, преодолевает потенциальный барьер и выходит с катода, приобретая кинетическую энергию: $\frac{m_e v_e^2}{2}$.

$$q_e U = A_{\text{вых}} + \frac{m_e v_e^2}{2} \quad (3.1)$$

Обладая энергией $\frac{m_e v_e^2}{2}$ электрон, движущийся к аноду сталкивается с

атомом Не. В результате столкновения электрон теряет большую часть энергии на ионизацию рабочего газа, что увеличивает концентрацию положительных ионов у поверхности катода, усиливает его ионную бомбардировку. Отрыв от атома газа одного или нескольких электронов, вызванный соударением с атомами (или молекулами) газа электронов возможен, если

$$\frac{m_e v_e^2}{2} \geq A_{He} \left(1 + \frac{m_e}{m_{He}} \right), \quad (3.2)$$

где m_e – масса ионизирующей частицы (электрона), A_{He} – работа ионизации гелия, m_{He} – масса атома Не.

Для того, чтобы одновалентный ион Не произвел ударную ионизацию, он должен пройти в ускоряющем электрическом поле большую разность потенциалов U , чем электрон. Это видно из того, что:

$$\frac{m_e v_e^2}{2} = q_e U - A_{\text{вых}} \text{ и } \frac{m_{He}}{m_e} \geq \frac{m_e}{m_c}.$$

Энергия иона Не, необходимая для бомбардировки катода и вырываания из него ионизированного атома углерода, определяется из соотношения:

$$\frac{m_{He} v_{He}^2}{2} \geq A_c \left(1 + \frac{m_{He}}{m_c} \right), \quad (3.3)$$

При закручивании ионов происходят столкновения. Для того, чтобы произошло столкновение, центры молекул должны находиться на минимальном расстоянии, равном диаметру d частицы. Принимая модель упругих шаров, легко видеть геометрический смысл сечения Q – это площадь круга радиусом, равным сумме радиусов сталкивающихся частиц [43]. При учете движения обеих частиц принимают:

$$Q = \sqrt{2\pi}d^2. \quad (3.12)$$

Поскольку в столбе дуги могут быть два тока – электронный и ионный, то сила F будет направлена по-разному для каждой частицы. Скорости электронов и ионов противоположны, и сила F для любой частицы оказывается направленной к центру дуги. Собственный магнитный поток столба дуги, силовые линии которого концентрически охватывают столб, стабилизирует дугу вследствие пинч-эффекта. Величину электромагнитного сжимающего пинч-эффекта, можно определить, проинтегрировав элементарные силы, действующие на отдельные площадки кольцевого слоя проводника (плазмы) единичной длины [44].

Период вращения частицы, т.е. время T , за которое она совершает один полный оборот, $T = 2\pi r / v = \frac{2\pi m}{B q}$, т.е. период вращения частицы в однородном магнитном поле определяется только величиной, обратной удельному заряду (Q/m) частицы, и магнитной индукцией поля, но не зависит от ее скорости (при $v \ll c$) [27].

Скорость иона можно рассчитать по формуле:

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 5000}{20 \cdot 10^{-27}}} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ м/с}.$$

Наряду с процессом ионизации газов идет процесс рекомбинации – воссоединения противоположно заряженных частиц (положительных ионов и электронов) в нейтральные атомы.

При неизменном во времени действии внешнего ионизатора между процессами ионизации и рекомбинации устанавливается динамическое равновесие, при котором число вновь образующихся пар противоположно заряженных частиц равно числу пар, воссоединившихся в нейтральные атомы.

Поскольку «центры тяжести» положительного и отрицательного зарядов не совпадают, такие ионы будут всегда иметь дипольный момент.

Аналогичный дипольный момент будет определяться по формуле:

$$P = \alpha E, \quad (3.5)$$

где E – напряженность поля, α – поляризуемость данного вещества.

Таким образом, вектор поляризации равен

$$P = n \alpha E, \quad (3.6)$$

где n – концентрация атомов.

Формирование фуллеренов из потока ускоренных ионов приводит к образованию микрокристаллической структуры с образованием макроаморфной структуры, т.е. сохраняется ближний порядок и исчезает дальний.

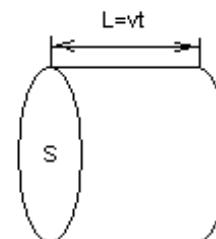


Рис. 3.4. Проводник

Современные технологии замедляются не столько отсутствием научных достижений и инженерных идей, сколько сроками и не всегда удовлетворительным качеством их реализации при конструкторско-технологической разработке. Одним из направлений решения этой проблемы является создание и развитие автоматизированных систем проектирования различных нанотехнологических процессов, в том числе процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Создание автоматизированной системы проектирования оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов невозможно без создания информационной системы поддержки принятия решений на каждом этапе проекта.

Поэтому разработка элементов автоматизированной системы проектирования процесса производства углеродных нанотрубок и материалов является задачей актуальной и своевременной.

Речь в данной монографии пойдет о разработке информационной системы поддержки принятия решений при проектировании оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов. Это позволит развить и усовершенствовать методы получения углеродных наноматериалов в промышленных количествах, с целью последующего их использования, сократить время процесса проектирования, выбрать наилучшие варианты среди спроектированных, рассчитать электромагнитные и магнитные системы оборудования, с использованием различных устройств, влияющих на управляемые параметры, процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.

В монографии рассматриваются:

- исследования в областях производства углеродныхnanoструктур;
- теоретический подход решения задачи создания элементов автоматизированной системы проектирования процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов;

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

1.1. Автоматизированное проектирование процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов

Проектирование как инвариантная по отношению к конкретным объектам форма инженерной деятельности имеет ряд характерных особенностей [1]:

1. Процесс имеет итерационный характер.
2. Решения принимаются на отдельных этапах в условиях неполной или недостаточной информации, которая в эти случаях поступает или из внешней среды, или вырабатывается проектировщиком в процессе творческой деятельности.
3. В процессе проектирования сочетаются процедуры алгоритмического и эвристического характера.
4. В проектной деятельности используются различные ресурсы, среди которых одним из наиболее важных являются знания проектировщика.
5. Цель проектирования устанавливается вне процесса проектирования и остается неизменной в течении этого процесса.
6. Процесс проектирования производит информацию, которая может быть использована в производстве.

- обеспечения необходимой проектировщикам ясности и однозначности формулировок цели проектирования (лучше всего описать в терминах характеристик системы);
- наличие средств, для эффективной корректировки задания на проектирование;
- отсутствие жестких ограничений на структуру и объем входных данных и формы носителей информации, на которых они хранятся;
- возможность оперативного подключения к программному обеспечению системы новых модулей и исключение устаревших;
- представление возможностей проектировщику на основе промежуточных результатов принимать решение о выборе методов для продолжения проектной задачи, а также изменений значений отдельных параметров в используемом методе решения;
- возможность в ходе выполнения проектных операций прослеживать значения основных показателей процесса, свидетельствующих о его эффективности, и в зависимости от их значений корректировать вычислительный процесс;
- наличие актуальной базы знаний, базы материалов;
- допустимость включения обучающих программ для повышения квалификации проектировщика.

1.2. Применение углеродных наноматериалов и технологий на их основе

Наноэлектроника является новой областью науки и техники, формирующейся сегодня на основе последних достижений физики твердого тела, физической химии и технологии полупроводниковой электроники. Ее содержание определяется необходимостью установления

более тугоплавкие, чем существующие в настоящее время, найдут свое применение как в наземных транспортных средствах, так и в самолётостроении.

Уже достаточно давно ведутся работы по применению нанотрубок в компьютерной индустрии, а именно, в области средств отображения информации. Например, созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок (т.н. «автоэмиссионные дисплеи»). Под действием электрического поля нанотрубки испускают электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение пикселов. Получающееся при этом зерно изображения будет чрезвычайно малым — порядка микрона [6], что дает возможность производить высокоразрешающие микродисплеи.

Одно из возможных революционных решений задачи записи и хранения информации связано с применением эндоэдральных комплексов. Эндоэдралы – это сложные объекты, представляющие собой фуллерен C_N , состоящий из N атомов углерода, и «начинённый» внутри почти любым элементом таблицы Менделеева или даже простой молекулой. Эндоэдралы с редкоземельными элементами (гадолиний, диспрозий) обладают большим магнитным моментом и представляют собой магнитные диполи. Различные ориентации такого диполя могут служить состояниями, соответствующими "1" и "0". То есть эндоэндрал может рассматриваться в качестве элемента хранения одного бита информации. Величина магнитного момента позволяет управлять ориентацией диполя с помощью внешнего (записывающего) магнитного поля. Если принять размер диполя с прилегающим буферным пространством порядка 10 нм, то плотность записи информации на носитель, состоящий из ячеек-эндоэдралов, может достигать 10^{10} бит/мм². В оптических дисках на сегодняшний день этот параметр не превосходит $5 \cdot 10^5$ бит/мм [4].

2.5. Иерархическая структура технико-экономического проектирования..... 93

ГЛАВА 3. ПОСТРОЕНИЕ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ..... 96

3.1. Модели физических процессов, происходящих в установке при формировании углеродных нанотрубок и фуллеренов..... 96

3.2. Модели полиморфных структурных изменений углеродных нанотрубок и фуллеренов..... 110

3.3. Влияние магнитного поля на формирование углеродных нанотрубок и фуллеренов..... 118

3.4. Дуалистический подход к определению основных физических параметров углеродных нанотрубок и фуллеренов..... 125

ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОРГАНИЗАЦИИ ПОИСКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ..... 136

4.1. Особенности морфологического анализа при поиске технических решений..... 136

4.2. Методы поиска технических решений..... 140

4.3. Вариант технического устройства для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов..... 144

ГЛАВА 5. МЕТОДИКА ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО ВARIАНТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНОВ..... 146

5.1. Выбор вариантов процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов..... 146

- высокая лучевая прочность (до 100 кДж/м), позволит фильтру сохранять работоспособность при интенсивном облучении,
- малые габариты и низкое энергопотребление сделают устройство удобным в эксплуатации.

Область применения оптических фильтров более чем широка:

- защитные очки для сварщиков;
- защитные очки для водителей, управляющих автомобилем в ночное время;
- защитное покрытие «фонаря» кабины летчика боевого самолета;
- защитные шлемы, предохраняющие солдат от воздействия лазерного оружия;
- нанесение защитных пленок на окна домов, расположенных в субтропиках и тропиках;
- прочие применения в технологических и исследовательских процессах.

Имеющиеся в настоящее время другие типы фильтров (их еще называют оптическими модуляторами, поглотителями), не отвечают в полной мере вышеприведенным требованиям.

Оптические свойства наноматериалов позволяют создать на их основе литографические резисты нового поколения. Эти резисты должны удовлетворять следующим двум требованиям:

- реализуемое разрешение, при заданном уровне чувствительности, должно быть не хуже десятков нм;
- возможность использования материала для работы одновременно с ультрафиолетовым, рентгеновским и электроннолучевым потоками.

цикла изделия и его модификаций – начиная от зарождения идеи его создания и заканчивая утилизацией.

Автоматизированная система управления качеством в процессе производства углеродных наноматериалов (АСУКПП), выступая в роли единого информационного пространства технической подготовки производства на предприятии, должна органично вписываться в модель CALS. Она обеспечивает как создание и накопление информации об изделии на первых этапах его жизненного цикла (разработка, проектирование, производство), так и дозацию информации по технологии промышленного производства, которая автоматически формируется для каждого специалиста, задействованного в процессе проектирования и производства, в нужном месте, в требуемой форме, с заданной степенью детализации и актуальностью на текущий момент времени. АСУКПП должна обеспечивать непрерывный поток информации от конструктора до производства, поддерживая при этом обратные связи, которые позволяют вести параллельную разработку модификаций, устранять конструкторские и технологические ошибки, выявленные на этапе производства, производить «виртуальный» контроль производства.

Важным идеологическим моментом в АСУКПП является возможность реализации в контуре обратной связи автоматизированной системы анализа информации, накопленного в процессе технологического производства. Для этого в структуре должны быть предусмотрены соответствующие базы данных (БД). Анализ содержания данных БД должен позволять проводить оперативную корректировку технологического процесса с целью снижения количества некондиционной продукции.

Исследователи из Гарвардского университета R. Kim и Ch. Lieber оснастили сканирующий зондовый микроскоп зондом в форме пинцета. Зонд-пинцет сделан из углеродных нанотрубок диаметром 1÷2 нм. Таким «двухзубым» зондом, если приложить к нему электрическое поле, можно захватывать и двигать молекулы и атомы; использовать его в качестве электрических контактов к исследуемому образцу или в качестве зондов иммерсионного типа для исследования жидкости.

Другой пример применения нанотрубок в сверхминиатюрных механических устройствах – создание элементов наноробототехники. Адсорбированные на поверхности нанотрубок частицы могут выполнять роль молекулярных зубцов, превращая нанотрубку в зубчатую передачу. На рис. 1.1 представлено схематическое изображение такого узла [4].

Моделирование молекулярно-зубчатых передач позволяет предсказать, что с помощью данных устройств может быть достигнута скорость передачи углового момента вплоть до 100 ГГц. Валами шестеренок в такой «нанокоробке передач» являются углеродные нанотрубки, а зубцами могут служить молекулы бензола. Характерные частоты вращения шестеренок составляют несколько десятков гигагерц. Устройства «работают» либо в глубоком вакууме, либо в инертной среде при комнатной температуре. Для «охлаждения» устройства предлагается использовать инертные газы.

Применение фуллеренов в триботехнике позволяет оптимизировать характеристики смазок и продлить срок службы узлов, содержащих пары трения. Установлено, что добавки фуллеренов даже в незначительных количествах в смазочные масла заметно улучшают условия работы узлов трения механизмов [4].

На сегодняшний день объяснение снижения трения в присутствии фуллеренов сводится к следующей простой модели: молекула фуллерена имеет шаровидную форму и выполняет роль аналогичную шарику в

управления качеством в процессе производства углеродных наноматериалов, основанная на принципах Всеобщего Менеджмента Качества (рис. П3.4), включает в себя следующие этапы:

1. исследование состояния и перспектив развития, оценку конкурентоспособности наноматериалов;
2. исследование и разработка научных основ создания наноматериалов;
3. разработка технологических основ получения наноматериалов, а также технологических основ синтеза epitаксиальных структур и многослойных токоведущих комплексов с учётом результатов научных исследований;

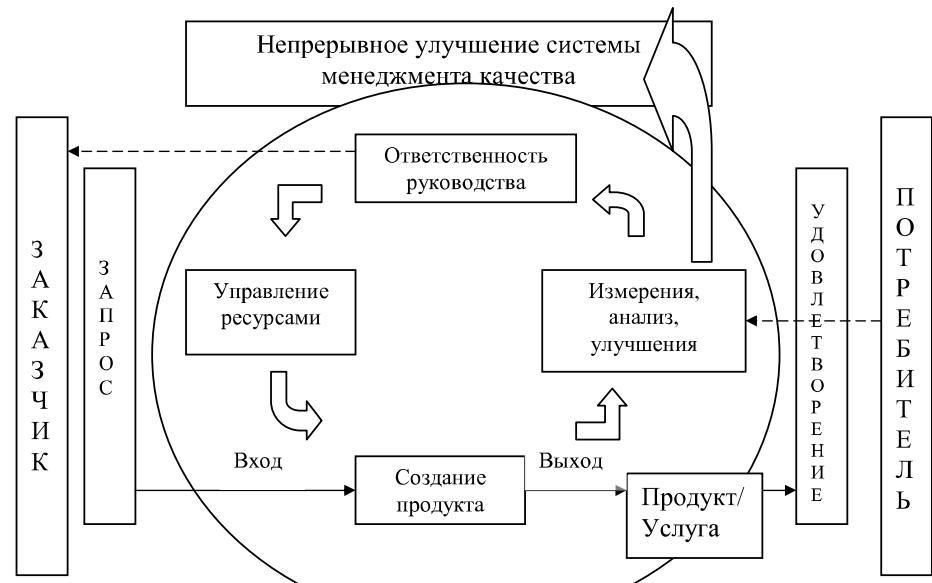


Рис. П3.4. Базовые принципы Всеобщего Менеджмента Качества

Большое количество проектов посвящено капиллярным явлениям в нанотрубках. В самом деле, заполнение нанотрубки атомами металла создало бы металлический провод диаметром десяток ангстрем, готовая деталь сверхминиатюрной электроники. Уже удалось частично (пока только на 1%) провести капиллярное заполнение многослойных нанотрубок жидким свинцом, висмутом [11].

Зато межслоевые пространства рулонных нанотрубок охотно принимают в себя моноатомные слои щелочных металлов и мономолекулярные слои различных летучих хлоридов (реакция внедрения из горячей газовой фазы). Схема этой реакции и электронные микрофотографии нанотрубок до и после внедрения показаны на рис. 1.2.

Развитие и реализация методов заполнения нанотрубок различными материалами в настоящее время является бурно развивающимся направлением исследований. Нанотрубка может использоваться в качестве как носителя заполняющего ее материала, так и изолирующей оболочки, предохраняющей данный материал от электрического контакта либо от химического взаимодействия с окружающими объектами. Один из примеров использования нанотрубок – хранилище для газообразного водорода. Практическая реализация этой разработки может способствовать созданию высокоеффективного экологически безопасного автомобильного транспорта на водородном топливе [12].

Существует возможность применения углеродных нанотрубок для изоляции и хранения радиоактивных отходов. Преимущества такого способа хранения связаны с тем обстоятельством, что радиоактивный материал, капсулированный внутри нанотрубки, в химическом отношении инертен и не должен вымываться подземными водами из хранилища. Тем самым можно рассчитывать на повышенную безопасность

Стремление России к интеграции в мировое сообщество, а также развитие рыночных отношений внутри страны предполагают всестороннее и полное выявление свойств и оценку показателей, определяющих и характеризующих качество продукции и технический уровень производства.

Состав и взаимосвязь основных требований, предъявляемых к производству продукции в нормативной и технической документации, представлены на рис. П3.3.

Научное обоснование системы управления качеством в процессе производства наноразмерных материалов

Анализ российских и зарубежных систем управления качеством позволяет заключить:

1. Качество – одна из фундаментальных категорий, определяющих образ жизни, социальную и экономическую основу для развития человека и общества.
2. Проблема качества не может быть решена без участия ученых, инженеров, менеджеров.
3. Качество является важным инструментом в борьбе за рынки сбыта.
4. Качество определяется действием многих случайных, местных и субъективных факторов.

Для предупреждения влияния случайных факторов на уровень качества необходима **система управления качеством**.

Для качества как объекта менеджмента свойственны все составные части менеджмента: планирование, анализ, контроль, совершенствование продукции. Формирование системы управления качеством в процессе производства углеродных наноматериалов также должно содержать в себе данные составляющие части менеджмента. Таким образом, система

поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м). Затем проводят отжиг при 400°C в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким образом, были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо [13].

Высокая удельная поверхность нанотрубок открывает широкие перспективы по их промышленному применению. Нанотрубки могут, переплетаясь между собой случайным образом, образовывать спиралевидные структуры. Они имеют огромное число полостей нанометрового размера, доступных для проникновения извне жидкостей и газов. В результате удельная поверхность материала, составленного из нанотрубок, оказывается близкой к соответствующей величине для индивидуальной нанотрубки. Это значение в случае однослоиной нанотрубки составляет около $600 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Столь высокое значение удельной поверхности нанотрубок открывает возможность их использования в качестве сорбентов в фильтрах, в аппаратах химической технологии и др. [4].

Весьма разнообразны варианты использования нанотрубок в электронике. Такие свойства нанотрубки как малые размеры, меняющаяся в значительных пределах (в зависимости от условий синтеза) электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность позволяют рассматривать нанотрубку в качестве основы будущих элементов наноэлектроники. Возможная схема одного из таких элементов связана с программируемым введением дефектов в структуру нанотрубок. Например, внедрение в идеальную структуру однослоиной нанотрубки в качестве дефекта пары пятиугольник-семиугольник (рис. 1.3) изменяет ее хиральность и, как следствие, ее электронные свойства. Моделирование свойств нанотрубок со структурой хиральностей (8,0)/(7,1) показало следующее: трубка с хиральностью (8,0) представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, в то время как трубка

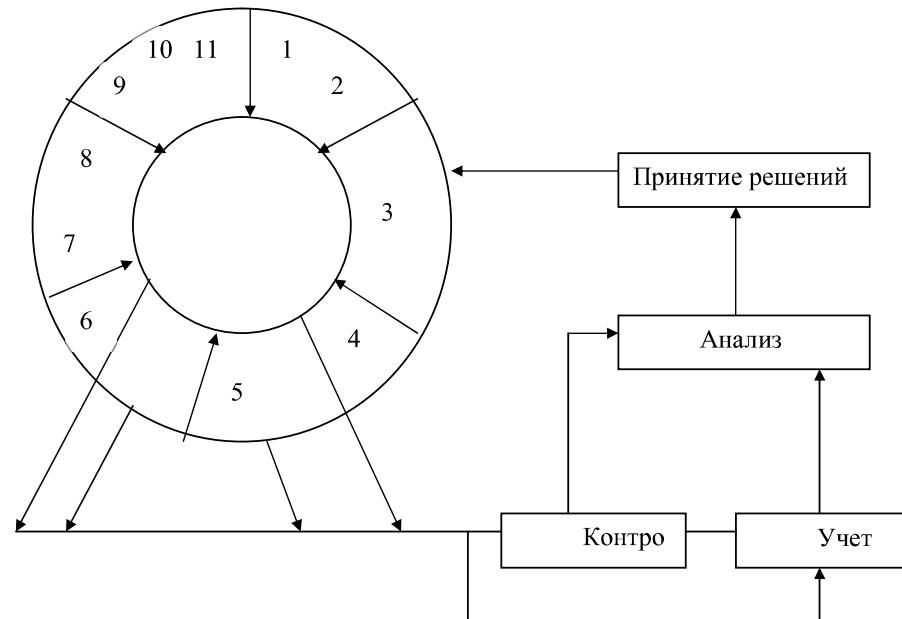


Рис. П3.1. Схема обеспечения качества

Улучшение качества – постоянная деятельность, направленная на повышение технического уровня продукции, качества её изготовления, совершенствование элементов производства и системы качества.

Механизм управления качеством показан на рис. П3.2. На этом рисунке система управления качеством представлена в концентрированном виде. Здесь прежде всего выделена политика предприятия в области качества, собственно система качества, включающая обеспечение, управление и улучшение качества.

Наилучших результатов в создании и выпуске конкурентоспособной продукции добиваются предприятия, обладающие исчерпывающими сведениями о состоянии и возможностях производственных процессов, а также своевременно вырабатывающие управляющие воздействия по их совершенствованию.

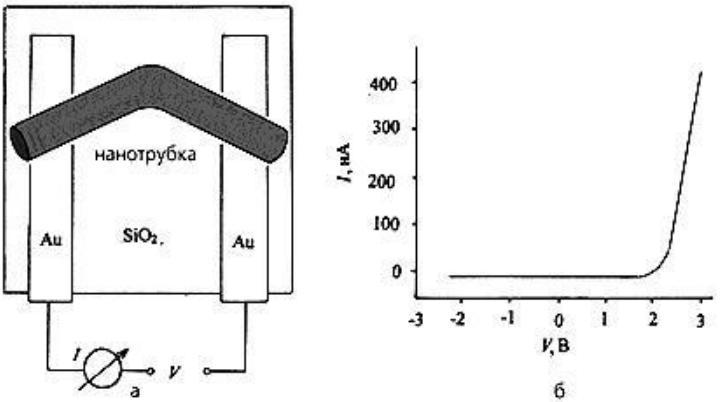


Рис. 1.3. Выпрямляющий диод на изогнутой нанотрубке.

Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами (а); вольт-амперная характеристика для такой системы (б) [14]

Весьма обнадеживающими представляются перспективы использования нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной, стороны, с их высокой удельной поверхностью и химической стабильностью, а с другой стороны – с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов, которые могут служить в дальнейшем либо каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений [4].

Ученые Bell Labs, научно-исследовательского центра Lucent Technologies, изготовили индивидуально адресуемый транзистор, канал которого состоит всего из одной молекулы. Канал транзистора располагается между его электродами, и именно там происходит процесс электронной коммутации и усиления [16].

4. Функции управления по научно-техническим, производственным, экономическим и социальным факторам и условиям.

Стратегические функции включают:

- прогнозирование и анализ базовых показателей качества;
- определение направлений проектных и конструкторских работ;
- анализ достигнутых результатов качества продукции;
- анализ информации о рекламациях;
- анализ информации о потребительском спросе.

Тактические функции включают:

- управление сферой производства;
- поддержание на уровне заданных показателей качества;
- взаимодействие с управляемыми объектами и внешней средой .

Система управления качеством продукции представляет собой совокупность управлительских органов и объектов управления, мероприятий, методов и средств, направленных на установление, обеспечение и поддержание высокого уровня качества продукции.

В 1987 г. Международной организацией по стандартизации (ИСО) при участии США, Канады, ФРГ были разработаны и утверждены пять международных стандартов серии 9000 (по системам качества), в которых были установлены требования к системам обеспечения качества продукции, в том числе к разработке продукции, изготовлению, к организации контроля и испытаний продукции, к ее эксплуатации, хранению и транспортированию. Международные стандарты ИСО 9000 по системам качества включают четыре наименования:

1. ИСО 9000 «Общее руководство качеством и стандарты по обеспечению качества. Руководящие указания по выбору и применению».
2. ИСО 9001 «Система качества. Модель для обеспечения качества при проектировании и (или) разработке, производстве, монтаже и

используется, протекающая в присутствии катализатора, реакция газофазной гидрогенизации CO: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Реакция идет на поверхности катализатора, а эффективность катализатора при прочих равных условиях оценивается глубиной конверсии реагентов. Глубина конверсии измеряется в процентах и показывает, сколько процентов исходного сырья участвовало в реакции [4].

Для увеличения глубины конверсии необходимо увеличивать площадь поверхности катализатора. Катализатором для рассматриваемой реакции является Ni или Ru. Один из этих металлов наносят тонким слоем на подложку, обычно графитовую и полученный «сэндвич» размещают в реакционной камере. Для увеличения удельной площади катализатора, металл осаждается не на графит, а на промежуточный слой, состоящий из нанотрубок. Каталитическая эффективность нанотрубок заметно превышает соответствующий параметр для графита. Причем максимальная эффективность достигается с использованием открытых нанотрубок.

Повышенная каталитическая активность открытых нанотрубок обусловлена наличием металлических частиц внутри нанотрубок, что благоприятствует протеканию каталитической реакции.

Среди известных материалов нанотрубы отличаются максимальным соотношением прочность/размер. Модуль Юнга нанотрубки в аксиальном направлении составляет порядка 7000 ГПа, в то время как для стали и иридия, традиционно используемых для изготовления таких зондов, значение этого параметра составляет 200 и 520 ГПа соответственно. Благодаря этому обстоятельству нанотрубы могут служить основой тончайших измерительных инструментов, используемых для контроля неоднородностей поверхности. Например, наноиндентор на базе нанотрубок позволит измерять твердость поверхности в нанометровом масштабе [4].

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Анализ современных мировых тенденций управления качеством

В современной теории и практике управления качеством выделяют следующие пять основных этапов:

1. Принятие решения «что производить?» и подготовка технических условий – маркетинговые исследования.
2. Проверка готовности производства и распределение организационной ответственности.
3. Процесс изготовления продукции или предоставления услуг.
4. Устранение дефектов и обеспечение информацией обратной связи в целях внесения в процесс производства и контроля изменений, позволяющих избегать выявленных дефектов в будущем.
5. Разработка долгосрочных планов по качеству.

Осуществление перечисленных этапов невозможно без взаимодействия всех отделов, органов управления фирмой. Такое взаимодействие называется **единой системой управления качеством**. Это обеспечивает системный подход к управлению качеством.

Рассмотрим более подробно содержание этапов управления качеством.

На первом этапе качество означает ту степень, в которой товары или услуги фирмы соответствуют её внутренним техническим условиям. Этот

Таблица П2.3.

Затраты по элементам

№ п/п	Затраты по элементам	Сумма, у.е.
1	Материалы	1801,8
2	Основная заработка плата производственного отдела	2636,2
3	Дополнительная заработка плата	527,24
4	Отчисления на социальные нужды	1126,18
5	Прочие денежные расходы	1581,72
Итого		7673,14

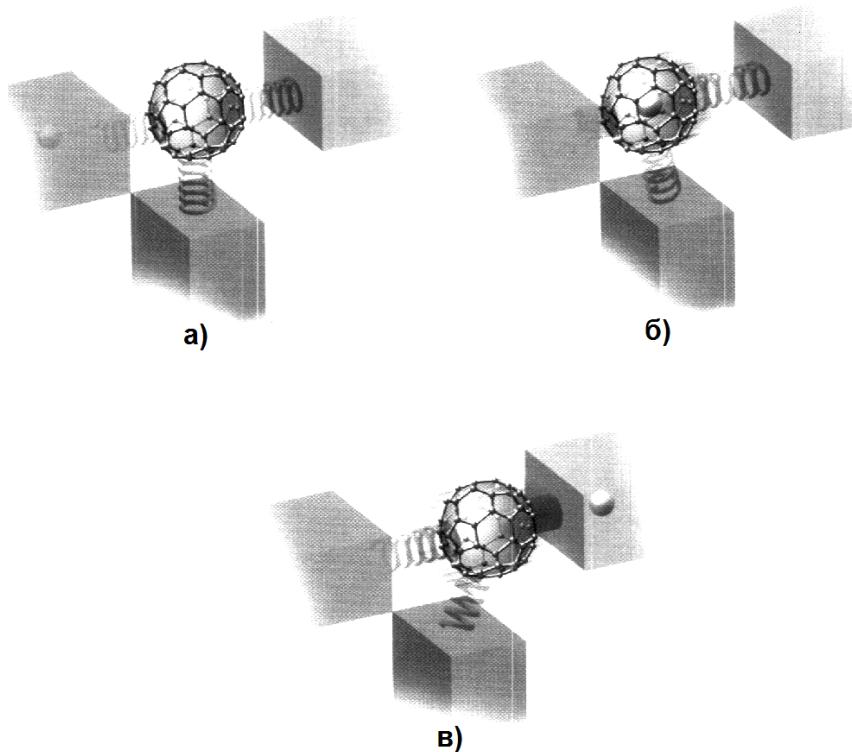


Рис. 1.5. Транзисор на основе фуллерена:

- а) фуллерен зависает между электродами, удерживаемый электрическими силами;
- б) как только электрон попадает внутрь фуллерена, происходит смещение электрических сил, и молекула сдвигается к одному из электродов;
- в) электрон вылетает в соседний электрод, или "сток", в результате происходит новое смещение сил, и фуллерен "отскакивает" назад - к "истоку", минуя свое первоначальное положение. Затем снова вперед, и так далее.

Таблица П2.4.

Стоимость оборудования

№ п/п	Наименование	Цена, у.е.
1	Электродуговая установка для производства углеродных наноструктур	300000
2	Установка для выпаривания толуола	50000
3	Вспомогательные инструменты для соскабливания углеродной сажи	10000
4	Установка для окисления нанотрубок	50000
5	Контейнеры для хранения и транспортировки углеродного материала	1000
Итого:		411000

$S_{обсл}$ – затраты на обслуживание и электроэнергию, составляют 20% от стоимости оборудования;

T – количество рабочих дней в году.

датчик силы. Задрожавшая даже при ничтожном воздействии молекула вызовет изменение тока, которое можно измерить. Устройство способно также регистрировать и слабейший электрический заряд, находящийся поблизости, так как электрическое поле будет воздействовать на молекулу, изменяя частоту ее колебаний.

1.3. Определение основных признаков и свойств углеродных нанотрубок и фуллеренов

Углерод может существовать в виде объемных замкнутых структур, содержащих n атомов углерода. Такие структуры обозначают, как C_n . Замкнутые соединения атомов углерода, имеющие близкую к сферической или сфероидальной форме, получили название фуллерены (рис. 1.6). Поверхность фуллеренов образована пяти- и шестиугольниками, в углах которых находится по одному атому [4].

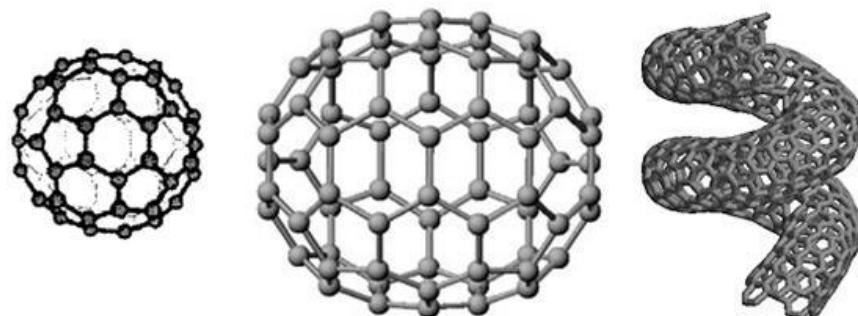


Рис. 1.6. Фуллерены C_{60} [бакминстерфуллерен], C_{70} и наноспираль [18]

Расчёт себестоимости наноматериала, произведённого методом термического разложения графита

Смета затрат на материалы и расчет основной и дополнительной заработной платы разработчиков приведены в табл. П2.1 и П2.2.

Таблица П2.1.

Смета затрат на материалы

№ п/п	Наименование материала	Единица измерения	Стоимость единицы измерения материала, у.е.	Количество	Общая стоимость, у.е.
Основные материалы					
1	Графит	кг	21	10	210
2	Гелий	л	80	10	800
3	Вода	л	0,1	1000	100
4	Толуол	л	25	10	250
5	Кислород	л	20	10	200
Итого на основные материалы					1560
Вспомогательные материалы (10% от основных)					156
Итого на основные и вспомогательные материалы					1716
Транспорто-заготовительные расходы (5% от суммы расходов на основные и вспомогательные материалы)					85,8
Итого затрат на основные и вспомогательные материалы с учетом транспортных расходов					1801,8

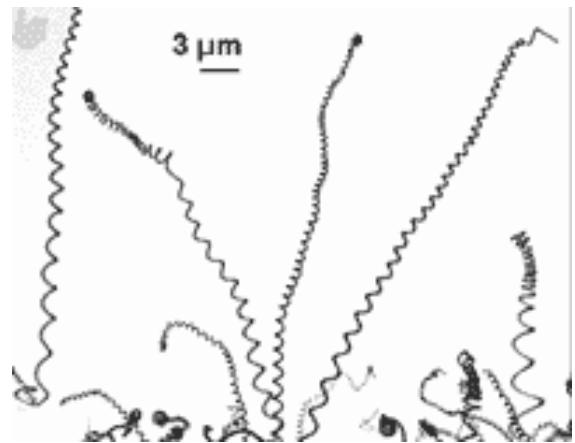


Рис. 1.8. Нанотрубки [18]

нанотрубки, получаемые этими методами, как правило, искривленные и обычно перепутаны друг с другом (рис. 1.8).

Существует две разновидности многослойных нанотрубок – трубки-матрешки и рулонные (рис. 1.9) [11]. Матрешки составлены из нескольких вложенных друг в друга однослойных трубок, примерно до двадцати слоев. Рулонные нанотрубки – это рулоны, свернутые из одного графитового листа.



Рис. 1.9. Схематическое изображение нанотрубок типов «рулон» и «матрёшка»

Метод холодной деструкции графита (микровзрывы)

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации представлены в табл. П1.5 и на гистограмме результатов (рис. П1.4).

Таблица П1.5.

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации

До	После
0,16	0,412
0,127	0,42
0,302	0,506
0,254	0,398
0,189	0,477
0,203	0,46
0,156	0,432
0,19	0,503
0,153	0,486
0,21	0,457

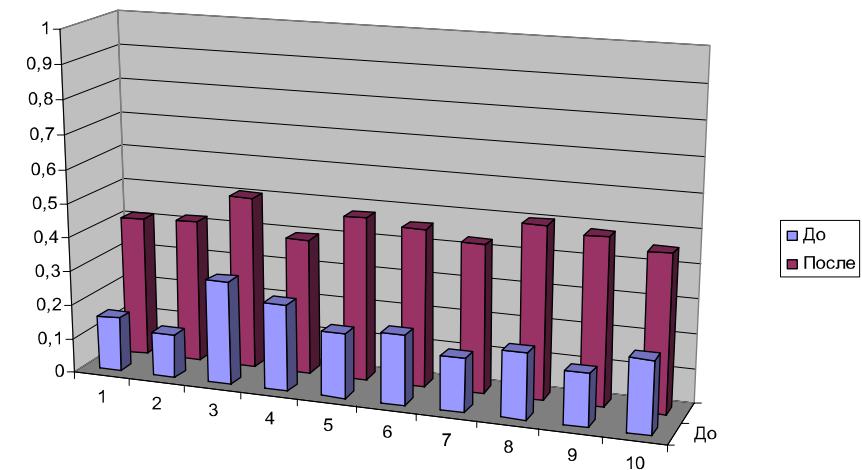


Рис. П1.4. Гистограмма результатов

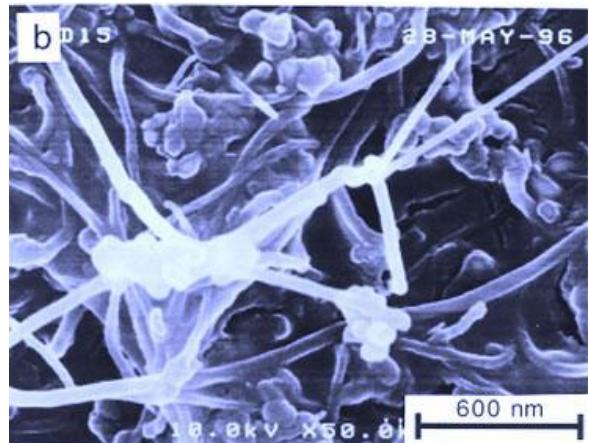


Рис. 1.11. Искривленные нанотрубки – микрофотография сделана растровым электронным микроскопом

Электрические свойства углеродных нанотрубок

Электрические свойства углеродных нанотрубок (полупроводник, полуметалл, металл) зависят от их угла хиральности (рис. 1.12, 1.13), т.е. ориентации сторон правильного шестиугольника относительно оси трубы [4].

Все атомы углерода в нанотрубках трехкратно координированы, а это значит, что нанотрубки являются сопряженными ароматическими системами, в которых три из четырех валентных электронов каждого атома углерода образуют локализованные σ -связи, а четвертый участвует в образовании делокализованной π -системы. π -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому с участием именно этих электронов может осуществляться перенос заряда в системе. Высокой (металлической) проводимостью должны обладать те нанотрубки, в которых занятые π -состояния не отделены от вакантных π^* -состояний. В противном случае нанотрубка – полупроводник.

Химическое осаждение углерода из газовой фазы

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации представлены в табл. П1.3 и на гистограмме результатов (рис. П1.2).

Таблица П1.3.

Результаты расчётов ОКК до и после оптимизации

До	После
0,433	0,715
0,402	0,745
0,398	0,71
0,405	0,716
0,44	0,72
0,427	0,721
0,415	0,736
0,403	0,739
0,395	0,698
0,416	0,73

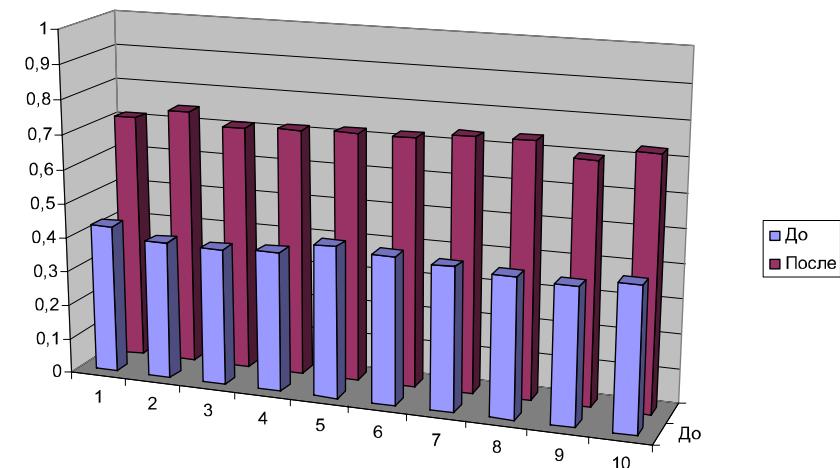


Рис. П1.2. Гистограмма результатов

Цилиндрические неизогнутые нанотрубки образуются из повторяющихся углеродных шестиугольников. Если углеродный шестиугольник заменить, например, на пятиугольник, семиугольник или на два таких дефекта, как показано на рис.1.14, нанотрубка изогнется. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Но с изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки меняется ее электронный спектр, положение уровня Ферми, ширина оптической щели и т.п. В частности, для приведенного на рис.1.14 случая, слева относительно изгиба нанотрубка должна быть металлической, а справа - полупроводниковой. Таким образом, эта изогнутая нанотрубка должна представлять собой молекулярный переход металл-полупроводник.

Если рассматривать данные куски нанотрубки изолированно, с разных сторон относительно изгиба электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. В единой системе выигрыш в энергии приводит к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток в таком переходе течет только в том случае, если электроны перемещаются из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей. Иначе говоря, ток может течь только в одном направлении. «Одностороннее» прохождение тока через нанотрубку с изгибом используется для создания выпрямляющего диода – одного из основных элементов электронных схем.

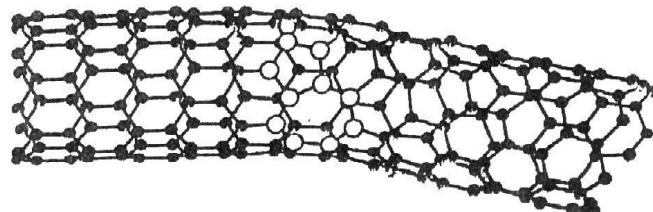


Рис. 1.14. Диод

Определим множество обобщенных критериев качества для каждой альтернативы:

$$P(v_i) = \sum_{p=1}^q g_p(v_i). \quad (\text{П1.1})$$

Среди найденного множества определим Max обобщенный критерий:

$$P(v_i) = \max \left\{ \sum_{p=1}^q g_p(v_i) \right\}. \quad (\text{П1.2})$$

Гонконгского Университета наук и технологий впервые зарегистрировали собственную сверхпроводимость углеродных нанотрубок при температуре ниже 20 К.

Механические свойства

Уникальные механические свойства углеродных нанотрубок (наряду с их электрическими свойствами) привлекают к себе внимание исследователей с момента открытия нанотрубок в 1991 году. Нанотрубки демонстрируют удивительное сочетание прочности и эластичности, обладая способностью обратимым образом реагировать даже на очень сильные внешние воздействия. По этой причине нанотрубки рассматриваются как наиболее перспективный кандидат для нового поколения чрезвычайно лёгких и суперпрочных волокон.

Эксперименты по изучению жёсткости нанотрубок очень сложны. Согласно теоретическим расчетам, критический уровень деформации однослойных нанотрубок составляет 5÷6 %. В принципе, это согласуется с немногочисленными имеющимися на сегодня экспериментальными данными. Однако есть все основания ожидать, что истинный предел прочности нанотрубок на самом деле гораздо выше. Дело в том, что, с одной стороны, в экспериментах качество образцов не контролировалось должным образом. С другой стороны, в теоретических расчётах основное внимание уделялось равновесным (в термодинамическом смысле) характеристикам деформированных нанотрубок, то есть выяснялось, при каком уровне деформации становится термодинамически выгодным образование топологических дефектов (энергия недеформированной нанотрубки минимальна в отсутствие дефектов, тогда как при деформации свыше критического уровня бездефектное состояние становится метастабильным). А при появлении дефектов нанотрубка под внешним воздействием разрушается быстрее.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РАСЧЁТНЫЕ ДАННЫЕ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Рассмотрим применение дискриминационного метода оптимизации обобщенного критерия качества на условном примере.

Обозначим отдельные параметры качества следующими переменными:

u_1 – проводимость, Ом^{-1} ;

u_2 – длина нанотрубок, нм;

u_3 – структура нанотрубок (количество слоев), шт.;

u_4 – стоимость, у.е.;

u_5 – окупаемость (время), г.

Введем следующие приблизительные ограничения значений отдельных параметров качества:

$$g_1(u_1) \geq 10^{-7}$$

$$g_2(u_2) \geq 50$$

$$g_3(u_2) \leq 2000$$

$$g_4(u_3) \geq 1$$

$$g_5(u_3) \leq 20$$

$$g_6(u_4) \leq 500$$

$$g_7(u_5) \leq 2$$

Вычислим весовые значения видовых критериев качества:

Но наряду с равновесными характеристиками дефектных и бездефектных нанотрубок очень важна и динамика образования дефектов. Для возникновения дефекта не достаточно, чтобы энергия содержащей дефект нанотрубки была ниже, чем у бездефектной. Необходимо ещё и преодолеть активационный барьер, отделяющий состояние без дефекта от состояния с дефектом. Если величина активационного барьера достаточно велика, то даже при превышении критического уровня деформации нанотрубка будет сохранять свою структуру, хотя и окажется при этом в термодинамически метастабильном состоянии.

Основные характеристики нанотрубок приведены в таблице 1.1.

1.4. Методы получения углеродных нанотрубок и фуллеренов

Интенсивные работы по созданию и совершенствованию процессов производства наноматериалов позволили на сегодняшний день отработать несколько технологий их получения. Установить оптимальные режимы получения тех или иных наноразмерных материалов. Рассмотрим схемы реализации наиболее часто используемых процессов.

Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии

Широко распространен метод получения углеродных нанотрубок, основанный на термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере Не. Этот метод обеспечивает самую высокую производительность и является основой промышленного производства фуллеренов.

На рис.1.15 приведена схема установки получения фуллеренсодержащих материалов. В дуговом разряде постоянного тока с

53. Слепов Н.Н. Современные технологии цифровых оптоволоконных сетей связи.- М.: Радио и связь, 2000. – 468с., ил.
54. Слепцов В.В. Фундаментальные научные и технические вопросы.
55. Ивашов Е.Н., Кузькин В.Н., Реутова М.В. Технологическое устройство для наноперемещений изделия. - Патент РФ на пол. мод. №30041 Опуб. 10.06.03 Б.И .№16
56. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Технологические устройства для полученияnanoструктур с использованием углеродных нанотрубок. - Сборник докладов научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника».-М.:МГИЭМ, 2003, Судак – 03.
57. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю., Пискарев Д.А., Реутова М.В., Степанов М.В. Колебательный контур для наноэлектроники. Патент РФ на пол. мод. №40539. Опубликована 16.03.04 Б. №25
58. Петренко А.И., Семенков О.И. основы построения систем автоматизированного проектирования. – 2-е изд., стер. – К.:Вища шк. Головное издательство, 1985г. – 294с.
59. Семенкин Е.Н., Семенкина О.Э., Терсков В.А. Методы оптимизации в управлении сложными системами: Учебное пособие. – Красноярск: сибирский юридический институт МВД России, 2000г. – 254с.
60. Ивашов Е.Н., Реутова М.В. Применение метода Саати при структурировании множества альтернатив получения углеродных нанотрубок, фуллеренов и кластеров. Деп. рукопись ВИНТИ № 2325 В. 2003: 31.12.2003. – 12с.
61. Смирнов С.А. Оценка интеллектуальной собственности: М.: Финансы и статистика, 2002г.- 352с.: ил.

Катод представляет собой графитовый стержень длиной 40 мм и диаметром 16 мм, а анод – графитовый стержень длиной 100 мм и диаметром 6 мм с вы сверленным отверстием глубиной 40 мм и диаметром 3,2 мм, заполненным смесью металлического катализатора и графитового порошка. Падение напряжения между электродами составляет 30 В при токе дуги 100 А и зазором между электродами 3 мм. В качестве катализатора используются смеси: Ni-Co, Co-Y или Ni-Y с различным процентным содержанием атомов металла по отношению к углероду. Найдено оптимальное соотношение концентрации металлов (1 ат.%Y и 4 ат.%Ni) при котором осаждение продуктов конденсации наблюдается в виде: сажи на стенках реакционной камеры; паутины между катодом и стенками реакционной камеры; депозита на катоде; пористого ободка вокруг катода [4].

Продукты распыления (сажа), содержат до 12–14% фуллеренов и осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом. Катодный осадок (депозит) содержит преимущественно нанотрубки [4].

Во всех продуктах конденсации были обнаружены протяженные структуры, концентрация которых зависела от места осаждения.

Сажа со стенок реакционной камеры, также как и паутина между катодом и стенками камеры, содержала одностенные нанотрубки, частицы катализатора окруженные аморфным углеродом или графеновыми слоями, сажевые частицы различной степени структуризации. Одностенные нанотрубки организованы в пучки с диаметром от 5 до 20 нм. Межсосевое расстояние в пучке для одностенных нанотрубок диаметром 1,4 нм составило 1,7 нм. Распределение диаметров нанотрубок, относительная концентрация и структура нанотрубочного материала определяются типом используемого катализатора, а также параметрами дугового разряда. Так, например, использование металлов группы железа (Co, Ni, Fe)

32. Быков В.П. Методическое обеспечение САПР в машиностроении. Ленингр. Отделение, 1989г.-255с.
33. Корячко В.П. и др. Теоретические основы САПР: Учебник для вузов/ В.П. Корячко, В.М. Курейчик, и.П. Норенков. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 400 с.: ил.
34. Зародов А.Ф. Представление иерархии моделей при проектировании систем. // Аэрокосмические технологии, сб. трудов, МГТУ, 2003, с. 125
35. Солодовников И.В., Зародов А.Ф. Использование методов имитационного моделирования в исследовании экологических систем. Тр. Сем. «Новые информационные технологии». - М.: МИЭМ, 2001, с. 21-27.
36. Киндлер Е. Языки моделирования. – М.: Энергоатомиздат, 1985, 288 с.
37. Месарович М., Мако Д., Такахара И. Теория иерархических многоуровневых систем. – М.: Мир, 1973, 344 с.
38. Минский М. Фреймы для представления знаний. – М.: Энергия, 1979, 151 с.
39. Антамошкин А.Н. и др. Системный анализ: Проектирование, оптимизация и приложения: Учебное пособие. В 2-х томах. Том 2.- Красноярск: Сибирская аэрокосмическая академия, 1996. – 290 с.
40. Фоминых В.П. Оборудование и технология дуговой сварки. Учебн. пособие для проф.-техн. училищ. М., «Машиностроение», 1966г.- 312с., ил.
41. Элементарный учебник физики. Под редакцией Г.С. Ландсберга. Том 2. Электричество и магнетизм. М., 1973г. 528 стр., с илл.
42. Трофимова Т.И. Учеб. пособие для вузов. – 7-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2002. – 542 с.: ил.

важно для избежания растрескивания анода и его равномерного испарения, что влияет на содержание нанотрубок в катодном депозите [4].

Наиболее высокая эффективность получения одностенных нанотрубок достигается при использовании смешанных катализаторов, в состав которых входят два или три металла группы железа. Кроме металлов группы железа, эффективной для получения одностенных нанотрубок оказалась и группа платины. В установке, при разряде постоянного тока 70 А в гелиевой атмосфере, давлении 10÷80 кПа, с композитным анодом, заполненным смесью металлического (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и графитового порошков в массовом соотношении 5:1, продукты термического распыления осаждались на стенках камеры, боковой и торцевой поверхностях катода. Межэлектродное расстояние поддерживалось на уровне 3÷2 мм, а напряжение – 25 В [4].

Материал катодного осадка, по данным ПЭМ, содержал заполненные металлом многослойные полиэтические наночастицы от 20 до 200 нм. Сажа, собранная со стенок разрядной камеры и боковой поверхности катода, содержала сферические частицы металлического катализатора, размером 5÷30 нм, окруженные аморфным углеродом. Образование одностенных нанотрубок, диаметром 1,3÷1,7 нм, длиной 10÷200 нм наблюдалось при использовании в качестве катализатора Rh, Pd и Pt. В случае Rh наблюдались каталитические частицы с растущими на них одностенных нанотрубок образующими структуру похожую на морского ежа. Материал, собранный с боковой поверхности катода оказался более богатым одностенных нанотрубок, чем материал со стенок разрядной камеры. В добавок к перечисленным выше рост одностенных нанотрубок наблюдался на катализаторах Ce, Gd, La, Mn, Sc, V, Zr и не наблюдался на Co/Ru, Ni/B, Cu, Ti [4].

Использование автоматического устройства поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне способствует

11. Мордкович В.З. Соломинки для микробов или об углеродных нанотрубках. // Химия и жизнь. №7. 1999.
12. Неволин В.К. Электронные устройства с элементами нанометровых размеров.// Электронная промышленность, 10, 20.
13. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки. // Соросовский образовательный журнал. №3. 1999.
14. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006 г.
15. Посецельский А.А., Крашенинников А.П. Скоростные нанотрубки.
(<http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1183580&s=120500000>)
16. William F. Brinkman and Mark R. Pinto. The Future of Solid-State Electronics // Bell Labs Technical Journal. Autumn 1997.
17. NewScientist Игра в бакибол. Ломоносов №5 2003г.
18. <http://news.fsu.edu/More-FSU-News/Decades-old-mystery-of-buckyballs-cracked-by-team-led-by-FSU-MagLab-researchers>
19. Елецкий А.В. «Экзотические» объекты атомной физики. // Соросовский образовательный журнал. №4. 1999.
20. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены - новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства//Успехи химии, т.62 (5), с.455, 1993.
21. Shpilevskii M. E., Shpilevskii E. M., Stel'makh V. F. Fullerenes and fullerene-like structures: the basis for promising materials. Фуллерены и фуллереноподобные структуры — основа перспективных материалов // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2001. — Т. 74. — № 6. — С. 1499—1508.
22. Новый лазерно-порошковый метод синтеза одностенных углеродных нанотрубок. Углов С.А., Большаков А.П., Савельев А.В., Конов В.И., Горбунов А.А., Помпе В., Граф А. // XIII

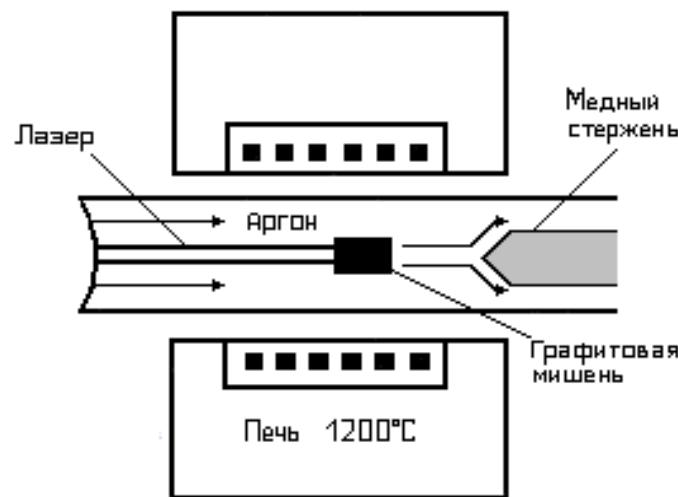


Рис. 1.16. Схема установки лазерного испарения графита

охлаждаемой водой медной подложке. Сажа, содержащая нанотрубки, собирается с медной подложки, стенок кварцевой трубы и обратной стороны мишени.

Также как и в дуговом методе получается несколько видов конечного материала:

1. В экспериментах, где в качестве мишени использовался чистый графит, получались многостенные нанотрубки, которые имели длину до 300 нм и состояли из 4÷24 графеновых цилиндров. Структура и концентрация таких нанотрубок в исходном материале главным образом определялись температурой. При 1200°C все наблюдаемые нанотрубки не содержали дефектов и имели шапочки на окончаниях. При понижении температуры синтеза до 900°C в нанотрубках появлялись дефекты, число которых увеличивалось с дальнейшим понижением температуры, и при 200°C образование нанотрубок не наблюдалось.

производить выбор наилучшего объекта проектирования с учетом технических и экономических требований.

Создание информационной системы поддержки принятия решений при разработке процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов имеет существенное значение при разработке системы автоматизации проектирования нанотехнологического оборудования. Предложенная информационная система позволяет принимать научно обоснованные, технически целесообразные, экономически и технологически выгодные разработки.

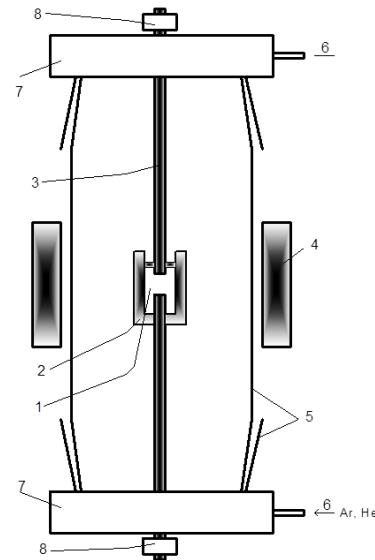


Рис. 1.17. Схема экспериментальной установки для электролитического синтеза нанотрубок: 1 - жидкий электролит; 2 - графитовый анод с отверстием; 3 - графитовый катод; 4 - печь; 5 - кварцевая трубка; 6 - трубка для прокачивания газа; 7 - медные фланцы; 8 - уплотнительные кольца

Основная идея этого метода состоит в том, чтобы получить углеродные нанотрубки, пропуская электрический ток между графитовыми электродами, находящимися в расплавленной ионной соли. Графитовый катод расходуется в процессе реакции и служит источником атомов углерода. В результате формируется широкий спектр наноматериалов. Анод представляет собой лодочку, сделанную из высоко чистого графита и заполненную хлоридом лития. Лодочка нагревается до температуры плавления хлорида лития (604°C) на воздухе или в атмосфере инертного газа (аргона). В расплавленный хлорид лития погружается катод

$N_{\text{займ}}$ – количество заимствованных команд;

n – количество этапов разработки математического обеспечения, предшествующих тому этапу, на котором производится заимствование программного обеспечения [61].

Таблица 5.1.
Коэффициенты, применяемые при расчете стоимости разработки программного обеспечения

Этап разработки программы	Коэффициент X_i
Техническое задание	5,0
Блок схемы	10,0
Программирование	15,0
Транслятор	3,0
Автономная отладка	24,0
Комплексная отладка	25,0
Стыковка программ	2,0
Документирование	6,0
Опытная эксплуатация	8,0
Корректировка	2,0

Синтез фуллеренов и УДАУ

Ультрадисперсные агрегаты углерода (УДАУ) — ассоциаты углеродных кластеров. УДАУ выделяются многообразием строения. Среди элементов ассоциатов могут быть самые разные структуры, в том числе цепочечные, однослойные, многослойные ("луковичные").

В Республике Беларусь создан автоматизированный технологический комплекс по производству фуллеренов, позволяющий производить десятки граммов фуллеренов в смену. Создание комплекса потребовало разработки новых технических решений по всей технологической цепочке — от выбора сырья, получения фуллеренсодержащей сажи, разделения фуллеренов и УДАУ до упаковки, хранения и диагностики полученных продуктов (рис.1.18). Оптимизация технологии на стадии получения фуллеренсодержащей сажи обеспечивается выбором и автоматической стабилизацией режима дугового разряда, расстояния между электродами, давления инертного газа

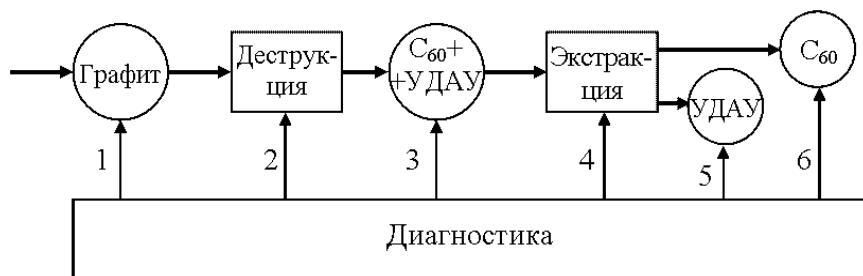


Рис. 1.18. Структурная схема технологического комплекса по производству фуллеренов: 1, 3, 5, 6 — операции контроля качества материалов; 2, 4 — операции контроля технологических режимов [21]

Себестоимость научно-технической продукции определяется по формуле

$$C_{окр} = C_{мат} + C_{зп} + C_{дон} + C_{ка}, \quad (5.12)$$

где $C_{мат}$ — материальные затраты на выполнение работ по разработке образца; $C_{зп}$ — затраты на оплату труда; $C_{дон}$ — дополнительные затраты; $C_{ка}$ — стоимость работ и услуг производственного характера, выполняемых сторонними предприятиями или производствами.

Требования к стоимости научно-технической продукции, разрабатываемой в интересах создания образцов (предельной стоимости научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ), могут определяться следующими методами: альтернативным, предельно-результативным, интегральным, аналоговым, агрегатным.

При расчете требований к стоимости научно-технической продукции альтернативным методом в качестве критерия используется соответствие предстоящих полных затрат на создание образца дополнительным затратам по обеспечению требуемого уровня эффективности действующим оборудованием.

Обязательным условием применения альтернативного метода является совпадение множества задач образца, для которого производятся расчеты, и образца, на замену которому он предназначен. В противном случае должен быть произведен анализ возможности выполнения задач, для которых предназначен новый образец [61].

При расчете требований к стоимости научно-технической продукции предельно-результативным методом используется статистическая связь затрат на разработку и изготовление образцов.

При расчете требований к стоимости научно-технической продукции интегральным методом в качестве критерия используется условие обеспечения ассигнований, выделяемых на разработку, в таком объеме,

На медном катализаторе формируются нити с нерегулярной формой и аморфной структурой. В образце наблюдаются закапсулированные в графеновые слои частицы металла. Получаемые нанотрубки и нити принимают различные формы - прямые; изогнутые, состоящие из прямых участков; зигзагообразные; спиральные. В некоторых случаях шаг спирали имеет псевдопостоянную величину.

В настоящее время возникла необходимость получить массив ориентированных нанотрубок, что продиктовано использованием таких структур в качестве эмиттеров. Существует два пути получения массивов ориентированных нанотрубок: ориентация уже выросших нанотрубок и рост ориентированных нанотрубок, используя каталитические методы [4].

Можно использовать в качестве подложки для роста нанотрубок пористый кремний, поры которого заполнены наночастицами железа. Подложка помещается в среду буферного газа и ацетилена, находящихся при температуре 700°C, где железо катализировало процесс термического распада ацетилена. В результате, на площадях в несколько мм^2 , перпендикулярно подложке, формируются ориентированные многослойные нанотрубки.

Полученные нанотрубки обладают высокой степенью графитизации, внутренним и внешним диаметром 2.5÷4 нм и 10÷12 нм соответственно. Исследовано влияние на процесс различных видов катализаторов, подложек, температуры, времени протекания реакции и расхода газов. Установлено, что оптимальная температура реакции сильно зависит от типа катализатора [4].

Вариант установки каталитического пиролиза углеводородов, в которой можно реализовать гибкое и раздельное управление условиями образования нанотрубок изображен на рис. 1.19.

В методе Саати полученные таким образом нормированные суммы принимаются в качестве оценок альтернатив по критерию «наиболее эффективный метод для получения фуллеренов».

Аналогичным образом получаются веса критериев. Предположим, конкретное ЛПР сравнило попарно критерии с точки зрения их сравнительной важности. Запишем результаты сравнений в виде таблицы.

	УНТ	Ф	К
УНТ	1/1	2/1	4/1
Ф	1/2	1/1	3/1
К	1/4	1/3	1/1

Утверждение типа «выход УНТ выше, чем фуллеренов в 2 раза» записывается в виде дроби 2/1.

Применяя к этой таблице описанную выше процедуру, получим веса критериев:

$$W_1 = 0.54 \text{ (УНТ)}$$

$$W_2 = 0.34 \text{ (Ф)}$$

$$W_3 = 0.12 \text{ (К)}$$

Таким образом, можем получить как веса критериев, так и оценки альтернатив по критериям [60].

Применение метода Саати позволяет автоматизировать выбор способа получения нанотрубок (НТ), фуллеренов (Ф) и кластеров (К).

двигаясь по реакционной трубе, поступает в зону охлаждения. Продукты пиролиза осаждаются в конце зоны пиролиза на охлаждаемом водой медном стержне [21].

На эксперименте с никелевым катализатором наблюдались четыре типа структур:

1. аморфные слои углерода на частицах катализатора;
2. закапсулированные графеновыми слоями частицы металлического катализатора;
3. нити, образованные аморфным углеродом;
4. многослойные нанотрубки.

Наименьшее значение внутреннего диаметра этих многослойных нанотрубок составляло 10 нм. Наружный диаметр свободных от аморфного углерода нанотрубок находился в пределах 25÷30 нм, а для нанотрубок, покрытых аморфным углеродом – до 130 нм. Длина нанотрубок определялась временем протекания реакции и изменялась от 100 нм до 10 мкм.

Метод с использованием анодированного алюминия в качестве подложки

Аналогичный метод – использование в качестве подложки анодированного алюминия. Поры анодированного алюминия заполняются кобальтом. Подложка помещается в проточную смесь ацетилена и азота при температуре 800°C. Получаемые ориентированные нанотрубки имеют средний диаметр $50,1 \pm 0,7$ нм с расстоянием между трубками $104,2 \pm 2,3$ нм. Средняя плотность определяется на уровне $1,1 \cdot 10^{10}$ нанотрубок /см². ПЭМ нанотрубок выявила хорошо графитизированную структуру с расстоянием между графеновыми слоями 0,34 нм. Изменяя параметры и время обработки алюминиевой подложки можно менять как диаметр нанотрубок, так и расстояние между ними.

Эта таблица есть не что иное, как таблица результатов парных сравнений. Посчитаем строчные суммы.

	Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	Лазерное распыление	Электролитический синтез	Метод, основанный на термическом разложении графита	Сумма по строке
Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	1.000	0,5	0,25	0,17	1,92
Лазерное распыление	2	1.000	0,5	0,2	3,7
Электролитический синтез	4	2	1.000	0,5	7,5
Метод, основанный на термическом разложении графита	6	5	2	1.000	14
				Сумма	27,12

Теперь, в отличие от прежнего, нормируем суммы таким образом, чтобы их сумма в свою очередь была равна 1. Для этого просто разделим

составляет 0,34 нм. Трубки располагаются на подложке практически горизонтально [4].

Метод получения нанотрубок в пламени газов

Метод получения нанотрубок в пламени ацетилена, бензола или этилена, предварительно смешанных с кислородом и буферным газом. Давление газа варьировалось в диапазоне 20÷100 мм.рт.ст.; атомное соотношение С/О составляло 1,06 в случае C_2H_2 , 0,86÷1,0 – в случае C_6H_6 и 1,07 – в случае C_2H_6 при скорости потока газа в горелке 25÷50 см/сек, максимальная температура пламени была около 2000 К. Образцы сажи отбирались из пламени с использованием водоохлаждаемого всасывающего зонда, а также со стенок камеры сгорания, после чего диспергировались в толуоле с помощью ультразвука. В образцах сажи находились многостенные нанотрубки диаметром 2÷15 нм, с расстоянием между графеновыми слоями 0,34 нм. Многостенные нанотрубки имели сферические окончания [4].

Лазерно-порошковый метод синтеза одностенных углеродных нанотрубок

Лазерно-порошковый метод непрерывного синтеза одностенных углеродных нанотрубок. Метод базируется на лазерной абляции смеси графитового и каталитических порошков ($Ni/Co=1/1$) лазером мощностью 2 кВт в потоке аргона или азота. Основной идеей предложенного метода является более эффективное использование лазерной мощности, поглощаемой на частицах микронного размера, для испарения твердого материала по сравнению с абляцией массивных мишней в известных лазерных методах за счет меньших (на 1÷2 порядка величины) теплопроводностных потерь в газе. В результате стало возможным испарять до 5 грамм графитового порошка в час [22].

2. Умеренное превосходство
3. Сильное превосходство
4. Очень сильное превосходство
5. Высшее (крайнее) превосходство

Лицо, принимающее решение (ЛПР), просят попарно сравнить альтернативы. Результат парных сравнений альтернатив для критерия «наиболее эффективный метод для получения фуллеренов» записывается в виде таблицы [60].

	Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	Лазерное распыление	Электролитический синтез	Метод, основанный на термическом разложении графита
Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в гелии	1/1	1/2	1/4	1/6
Лазерное распыление	2/1	1/1	1/2	1/5
Электролитический синтез	4/1	2/1	1/1	1/2
Метод, основанный на термическом разложении графита	6/1	5/1	2/1	1/1

химического воздействия к экзотермическому взрывообразному разложению с последующим инициированием автокаталитического процесса распада соединения. Инициирующие комплексы вводятся в межслоевые пространства графита, инициируется их взрывообразное разложение и происходит разрыв не только Ван-дер-ваальсовых, но и ковалентных связей, что приводит к образованию углеродной смеси, имеющей тенденцию к высокой реакционности. Процесс осуществляется в любой емкости, в том числе и без доступа кислорода.

Процесс преобразования графита (разрыв Ван-дер-ваальсовых связей) осуществляется под воздействием микровзрывов, вводимых в межслойные пространства графита взрывчатых веществ, в данном случае, названных инициирующими комплексами. Взрывчатое вещество находится в межслоевом пространстве на молекулярном уровне и химическим путем инициируется до взрыва. В результате энергий, высвобождаемых микровзрывом, происходят разрывы не только Ван-дер-ваальсовых, но и межатомарных связей с образованием не только свободных радикалов C, C₂, C₃ и т.д., но и радикалов в виде гексагонов (одного или нескольких) с присоединенными к ним радикалами вида C, C₂, C₃, C₄ и C₅, обеспечивающими в совокупности высокую реакционную способность получаемой углеродной смеси. После загрузки исходного сырья в установку (рис. 1.20), любым из вышеуказанных способов инициируется взрывообразный процесс. В результате преобразования графита и образования углеродной смеси нанообъектов объем исходного вещества увеличивается в несколько сотен раз, и готовая смесь, поднимаясь, высыпается через край загрузочной ёмкости (2) и попадает в приёмный сетчатый бункер (4). Образующиеся внутри устройства пары и газы через поглотитель (6) откачиваются компрессором (7). Поглотитель паров и газов представляет собой молекулярное сито для улавливания вредных составляющих газовой смеси, например, паров соляной кислоты и хлора, и в виде уже безвредных

5.2. Метод Саати в задаче принятия решения при практической реализации автоматизированного проектирования процесса производства углеродных нанотрубок и фуллеренов

Описание метода выполним на примере выбора «количество выхода годных углеродных нанотрубок, фуллеренов и кластеров», полученных различными методами [23].

Критерии:

- Углеродные нанотрубки (УНТ);
- Фуллерены (Ф);
- Кластеры (К).

Альтернативы:

- Метод, основанный на термическом распылении графитового электрода в аргоне (М1);
- Лазерное распыление (М2);
- Электролитический синтез (М3);
- Метод, основанный на термическом разложении графита (М4).

В основе аналитической иерархической процедуры (АНР) Саати линейная свертка, но оценки альтернатив и веса критериев получаются особым образом [23].

В модели АНР используется иерархия. Представим ее следующим образом:

Уровень 0: Цель – выбрать метод.

Уровень 1: Критерии –

- Углеродные нанотрубки (УНТ);
- Фуллерены (Ф);

особое место, благодаря тому, что он получил исключительно широкое распространение и активно применяется по сей день, особенно в США. На основе этого метода разработаны достаточно серьезные системы поддержки принятия решений, например «Expert choice» [23].

K_i^R - значение критерия K^R по i -ому столбцу (i -ой альтернативе).

K_j^R - значение критерия K^R по j -ой строке (j -ой альтернативе);

$\frac{K_i^R}{K_j^R}$ - парное соотношение критериев K^R , расположенных в i -ом столбце и j -ой строке;

$\sum_{j=1}^G \frac{K_i^R}{K_j^R}$ - суммарное построчное значение парных соотношений альтернатив;

$\sum_{i=1}^J \left(\sum_{j=1}^G \frac{K_i^R}{K_j^R} \right)$ - общая столбцовая сумма значений парных соотношений альтернатив.

$J=G$

$a_i^R = \frac{\sum_{j=1}^G \frac{K_i^R}{K_j^R}}{\sum_{i=1}^J \left(\sum_{j=1}^G \frac{K_i^R}{K_j^R} \right)}$ - нормированное значение альтернатив по критерию R или оценка

альтернатив. Причем $\sum_{i=1}^J a_i^R = 1$, для критерия R , $\sum_{i=1}^N a_i, i = 1 \dots J \Rightarrow \max$

Описание метода выполним на примере выбора альтернатив.

Критерии:

- A1
- A2
- A3.

- постоянное давление He;
- минимальный ток дуги;
- фиксированное расстояние между зазорами;
- температура;
- непрерывный поток He;
- эффективное охлаждение стенок;
- внешнее магнитное поле или электромагнит;
- критерии, полученныхnanoобъектов:
- количество годных;
- количество стенок нанотрубки;
- дефекты;
- длина;
- свойства многостенных (рулон или матрешка) нанотрубок;
- хиральность;
- строение фуллеренов $C_{60}, C_{70} \dots$

Основной концепцией, используемой при многокритериальной оптимизации, является концепция недоминируемых точек в пространстве решений и в критериальном пространстве (множество Парето) совместно с методикой последовательного сужения множества таких точек [59].

Рассмотрим паретовскую концепцию применительно к задачам дискретной и комбинированной оптимизации.

Функционирование установки $F(X)$ оценивается по p критериям качества f_1, f_2, \dots, f_p (f_1, f_2, \dots, f_7).

Задача оптимизации имеет вид:

$$F(X) = \{f_1(X), f_2(X), \dots, f_p(X)\} \rightarrow \min_{X \in D \subset R^n}, \quad (5.9)$$

Альтернативы	Максимальный выход	Нормирование значения
A1	94	0,277
A2	95	0,280
A3	60	0,177
A4	90	0,265
<i>Сумма</i>		<i>1,000</i>

Иногда процедура Саати рекомендует использовать парные сравнения. Для фиксации результата сравнения пары альтернатив может использоваться, например, шкала следующего типа:

1 - равноценность

3 - умеренное превосходство

5 - сильное превосходство

7 - очень сильное превосходство

9 - высшее (крайнее) превосходство

Лицо, принимающее решение (ЛПР), просят попарно сравнить альтернативы. Результат парных сравнений альтернатив для критерия записывается в виде таблицы:

Одновременно достижение оптимума по всем критериям практически невозможно. Приходится идти на компромисс. В одних случаях это уравнивание критериев, а в других – выбор главного [58].

Компромисс упрощает решение задачи, сводя ее к однокритериальной.

Схемы компромиссов могут строиться на основе следующих принципов: равномерности, справедливой уступки, выделения главного критерия, последовательной уступки.

Принцип равномерности может требовать :

1) равенства всех критериев

$$opt = optV = \left\{ \bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \dots = \bar{v}_k \right\} \in \Omega_V^k, \quad (5.2)$$

где Ω_V – отображение области технических решений в пространстве V ;

Ω_V^k – подмножество критериев, связанных с компромиссом; \bar{v}_i – оптимальное значение элемента множества критериев

2) «подтягивания» наихудшего из критериев

$$optV = \max_{V \in \Omega_V^k} \min_i v_i \quad (5.3)$$

3) квазиравенства критериев, т.е. равенства с допустимой погрешностью.

Принцип справедливой уступки требует или абсолютной, или относительной уступки. Абсолютная уступка считается справедливой, если суммарный абсолютный уровень снижения одного или нескольких критериев не превосходит суммарного абсолютного уровня повышения других критериев. Это условие обеспечивает максимальную сумму критериев, т.е.

$$optV = \max_{V \in \Omega_V^k} \sum_{i=1}^k v_i \quad (5.4)$$

	A1	A2	A3	A4	Сумма по строке
A1	1.000	0,5	0,25	0,17	1,92
A2	2	1.000	0,5	0,2	3,7
A3	4	2	1.000	0,5	7,5
A4	6	5	2	1.000	14
				Сумма	27,12

Теперь нормируем суммы таким образом, чтобы их сумма в свою очередь была равна 1. Для этого просто разделим сумму каждой строки на 32,37 (сумма последнего столбца, т.е. сумма самих строчных сумм).

Получим:

	A1	A2	A3	A4	Сумма
A1	1.000	0,5	0,25	0,17	0,07
A2	2	1.000	0,5	0,2	0,14
A3	4	2	1.000	0,5	0,28
A4	6	5	2	1.000	0,52
				Сумма	1,00

Длина конического наконечника l составляет 8÷12мм, а меньший диаметр dm – 0,6÷1,0 мм.

Из блока подачи аргона 1 БПА осуществляют подачу аргона при давлении (3÷4) 10^4 Па в межэлектродный зазор, затем от блока подачи напряжения БПН 2 на угольные электроды 3,4 подают напряжение порядка 20÷35 В и создают ток 20÷30 А, при межэлектродном расстоянии 3÷5 мм, меняя полярность на противоположную, с периодом 0,1÷2 с. В межэлектродном зазоре возникает дуга, на которую действует магнитное поле от электромагнита 5 и воздействует на ионы, образовавшиеся в межэлектродном пространстве лоренцевой силой, посредством которой осуществляют «закручивание» отдельных ионов и, в конечном итоге, образование нанотрубок и фуллеренов.

Применение конических наконечников с меньшим диаметром dm 0,6÷1,0 мм обеспечивает концентрацию индукции магнитного поля в межэлектродном поле зазора более чем в 10 раз, по сравнению с обычными цилиндрическими наконечниками, что обеспечивает эффективное «закручивание» отдельных ионов и, в конечном итоге, образование нанотрубок и фуллеренов с заданными геометрическими размерами [55].

	K1	K2	K3	Сумма
K1	1/1	K12	K13	$(K_{11}+K_{12}+K_{13}) / \sum_{i,j=1}^n K_{ij}$
K2	K21	1/1	K23	$(K_{21}+K_{22}+K_{23}) / \sum_{i,j=1}^n K_{ij}$
K3	K31	K32	1/1	$(K_{31}+K_{32}+K_{33}) / \sum_{i,j=1}^n K_{ij}$
				1

Применяя к этой таблице описанную выше процедуру, получим веса критериев:

$$W_i = \frac{\sum_{j=1}^n K_{ij}}{n \sum_{ij=1}^n K_{ij}}.$$

Таким образом, мы можем получить как веса критериев, так и оценки альтернатив по критериям [23].

Далее, применяя линейную свертку (взвешенную сумму), получим интегральные оценки альтернатив (функция полезности).

Если в ходе сеанса, по мнению руководителя, высказано мало идей, то он может быть повторен, возможно, с другим составом специалистов.

Синектика

Метод подобен мозговому штурму и отличается от него только тем, что основная задача сводится к обсуждению одного-двух вариантов технических решений, но с детальным их рассмотрением. В число группы включаются специалисты различных профессий.

Метод идеального объекта

Прежде, чем отыскать реальные технические решения, рекомендуется пофантазировать, представить себе «идеальное» решение поставленной задачи. Самым идеальным будет такое решение, при котором ни проектировать, ни создавать объект не нужно, и в то же время вызывающая его потребность окажется удовлетворенной. В такой постановке задача уже ставилась на первом этапе проектирования. Если же все-таки нужно что-то создавать, то лучше это сделать самым «простым» образом.

Выбрав идеальный объект или способ удовлетворения потребности, в дальнейшем надлежит установить препятствия к их реализации. В борьбе с этими препятствиями и следует построить поиск технических решений. Изложенный метод, несомненно, организует поиск. Однако представление идеального способа достижения цели в некоторых случаях и составляет основную трудность.

Различают задачи структурного и параметрического синтеза. В первом случае синтезируется структура проектируемого объекта, а во втором его параметры [24].

Задача анализа технических объектов направлена на изучение их свойств. В процессе анализа исследуются заданные объекты [24].

Решение задачи анализа позволяет получить информацию о выходных характеристиках оборудования, режимах работы его элементов, тепловых и механических режимах установки и т.д.

Часто задачи синтеза решаются путем многократного решения задач анализа [24].

Решение задачи оптимизации направлены на поиск наилучшего проектного решения. Если в процессе оптимизации ищется наилучшая структура, то такая задача является структурной оптимизацией, а если при заданной структуре отыскиваются параметры объекта, удовлетворяющие заданному критерию, то это параметрическая оптимизация.

Эффективность оптимизации в значительной мере определяется правильным выбором критериев и целевых функций. Основной целью в данном случае является разработка технологического процесса, позволяющего с наименьшими затратами изготовить изделие и обеспечить его заданное качество. Основную группу критериев составляют стоимостные:

$$C = \sum_{i=1}^p c_i, \quad (2.1)$$

где p – число переходов (операций); c_i – затраты на выполнение i -го перехода. [25]

Параметры элементов любого технического объекта не могут иметь точно заданные значения. Это является следствием неизбежных погрешностей технологического оборудования, влияния внешних

методов приходит из первой группы во вторую и из второй в третью. Автоматизированное проектирование строится на второй группе методов, а автоматическое – на третьей [32].

Эвристические методы рождаются в результате анализа уже выполненных проектных разработок. Некоторые из них являются сугубо индивидуальными, связанными с образом мышления конкретной личности.

Другие приемы и методы несомненно полезны всем, помогают преодолеть инерцию мышления, служат ориентирами в поиске технических решений.

Эвристические приемы

Они означают указание на то, как преобразовать имеющееся техническое решение для получения искомого. Большинство эвристических приемов включает две части. Первая отвечает на вопрос «что изменить», вторая – «как изменить». Первая часть может содержать несколько переменных, а вторая – несколько способов их изменения. Поэтому приемы зачастую содержат несколько поисковых шагов. Полученный индивидуальный фонд можно пополнить в дальнейшем на основе собственного опыта и изучения соответствующего патентного фонда. При поиске технических решений, используя эвристические приемы, следует выполнить следующее: 1) уяснить цели проектирования, изложенные в техническом задании, и составить список признаков искомого технического решения; 2) выбрать из известных технических решений (если оно не задано) один или несколько прототипов, в наибольшей степени отвечающих списку признаков; 3) проанализировать прототипы, выявив несоответствие их признаков с искомым решением; 4) в соответствии с признаками, подлежащими изменению, выбрать наиболее подходящий прием из общего (межотраслевого) или индивидуального фонда, если он уже создан.

Исходным документом для начала проектирования (рис. 2.2) является **техническое задание (ТЗ)**. В нем перечислены все технические требования, предъявляемые к создаваемой установке. В состав основных требований входят:

- значения выходных характеристик и их допустимые разбросы (получение нанотрубок и фуллеренов одинаковых диаметров от нескольких десятков нанометров и менее; одностенные нанотрубки, прямые, бездефектные);
- показатели надежности: вероятность безотказной работы, время эксплуатации, срок службы и др.;
- условия эксплуатации: давление, температура и рабочая среда (давление несколько кПа, температура 5000-10000 К, рабочая среда – инертные газы: гелий или аргон);
- специальные воздействия: электромагнитная и магнитная поляризация (использование воздействия перпендикулярного магнитного поля, использование электромагнита);
- условия хранения и транспортировки.

На основе технического задания создается проект (рис. 2.2, стрелка 1). Это эвристический набросок оборудования. На этом этапе разрабатываются эскизы структурной и функциональной схем устройства, производится предварительная компоновка и размещение [24].

Далее разработанный проект исследуется и многократно уточняется (рис. 2.2, стрелки 2÷7), при этом происходит постепенный переход от эскизного проекта к техническому [24].

На основе эскизов схем и конструкций производится формализация проекта (рис. 2.2, стрелка 2), результатом которой являются физические модели схемы и конструкции, составленные в терминах соответствующего научного направления. Формализация проекта производится с позиции

Если же включить дополнительное ключевое слово «среда», то область технических систем сузится.

Действия $D_{(0)}$ и объекты $G_{(0)}$ в функциональном описании могут быть не единственными и к тому же объединенными логическими связями — конъюнкцией или дизъюнкцией.

Функционально-стоимостный анализ

В нем существует классификация любой технической системы. Выделим четыре уровня: I — общесистемные функции (главные и вспомогательные); II — вспомогательные основные функции; III, IV — внутренние главные и вспомогательные функции. Успешно функционирующая система отвечает принципам совместимости, актуальности, со средоточения и управляемости функций [32].

По этим принципам должны контролироваться разрабатываемые функциональные модели, которые рекомендуется строить в виде графа, ориентированного на указанные выше уровни.

Направление совершенствования функциональной модели связано с сокращением числа функций и увеличением их гибкости. Проверка функциональной модели на правильность группировки и распределения функций по видам может быть выполнена по методу, базирующемуся на применении детерминированной логики и использующему построение диаграммы функций, напоминающих сетевые графики.

По функциональному описанию строится структурное, включающее множество связей между элементами.

Указатель связывает функциональное назначение механизмов с их структурно-конструктивными признаками.

Поиск технических решений

Процедура поиска технических решений заключается в составлении функционального и структурного описания объекта проектирования.

проектирования, для улучшения выходных характеристик оборудования и режимов работы ее элементов [24].

Путем сопоставления требований ТЗ с расчетными характеристиками, режимов работы элементов с допустимыми режимами, приведенными в технических условиях (рис. 2.2, стрелка 5) выявляются те характеристики и режимы работы элементов, которые необходимо изменить и на этой основе строится модель чувствительности.

В результате расчета модели чувствительности (рис. 2.2, стрелка 6) определяются функции чувствительности, показывающие степень влияния управляемых параметров на выходные характеристики и позволяющие окончательно сформулировать проектные задачи, которые необходимо решить для доработки проекта [24].

Существует три группы проектных задач:

1. Задачи синтеза, расчета и оптимизации структуры и параметров оборудования.
2. Задачи исследования разбросов параметров вокруг номинальных значений.
3. Задачи обеспечения показателей надежности и качества.

Решение сформулированных проектных задач (рис. 2.2, стрелка 7) позволяет внести соответствующие изменения в схему и конструкцию проектируемого оборудования и уточнить проект [24].

Так как решения в процессе проектирования принимаются в условиях отсутствия полной информации, поэтому возникают ситуации, когда были приняты не реализуемые, по тем или иным причинам, решения. Их исправление происходит путем повторного выполнения проектных процедур.

Если составлять вариант технического решения путем различных способов выполнения частных функций, то общее их число составляет

$$N_B = \prod_{i=1}^n k_i, \quad (4.2)$$

где n – число частных функций; k_i – число средств реализации частной функции.

Объект проектирования в ходе выполнения процедуры должен получить вначале функциональное, а затем структурное описание. Функциональная модель включает множество признаков, определяющих взаимодействие системы со средой и правило упорядочения смены состояний в ходе достижения цели. Множество признаков взаимодействия системы со средой эквивалентно множеству частных функций [32].

Во всяком техническом устройстве имеется связь между причиной и действием, т. е. существует как минимум одна входная и одна выходная величина. Связь между ними зависит от ряда постоянных структурных и управляемых величин. На этой основе любое техническое решение может быть представлено схемой (рис. 4.1).

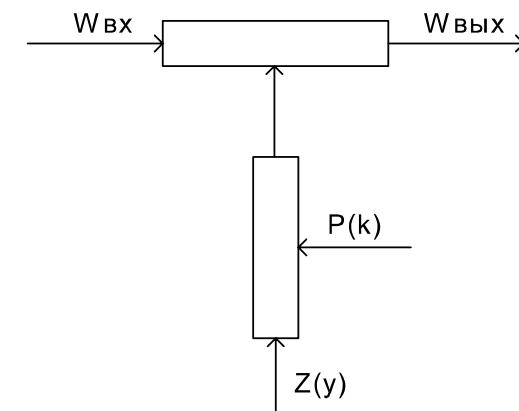


Рис. 4.1. Функциональная схема технического объекта

Конструкторское описание отображает материальную реализацию оборудования, его геометрические формы, расположение в пространстве, используемые материалы и компоненты и т.п.

Технологическое описание относится к методам и средствам изготовления объекта проектирования. [31]

Для упрощения восприятия описаний, их систематизации они разделяются на иерархические уровни. Каждый уровень описания отличается степенью детализации отображаемых свойств установки. На всех уровнях описания стремятся представить оборудование в виде совокупности связанных блоков, которые являются обособленными составными частями, причем это делается таким образом, чтобы отдельные блоки были самостоятельными материальными объектами. Каждый блок данного иерархического уровня описания представляет собой описание следующего, более низкого иерархического уровня, который в свою очередь представляется в виде совокупности блоков. Такое разукрупнение (декомпозиция) доводится до уровня, у которого составляющие блоки дальнейшему делению не подлежат. [31].

На рис. 2.3 контуром ОП выделен объект проектирования, состоящий из следующих блоков: вакуумная система (ВС), система управления (СУ), технологическая система (ТС), система перемещений (СП).

В систему перемещений (СП) входят устройство транспортирования (Ус1), шлюзовое устройство (Ус2), устройство манипулирования (Ус3). [18]. Структурная схема системы перемещений изображена на рис. 2.4.

Устройство манипулирования (Ус3) состоит из опорных узлов (Уз31), узлов смазки (Уз32) и узлов передачи движения (Уз33). (рис. 2.5).

Узел передачи движения (Уз31) включает в себя (Д311) – шарики; (Д312) – сепаратор; (Д313) – внутреннее кольцо; (Д314) – наружное кольцо.

По формуле (3.32), чем меньше радиус, тем больше давление пара. При достаточно больших размерах кристаллов давление пара приближается к величине насыщения p_∞ (рис. 3.18).

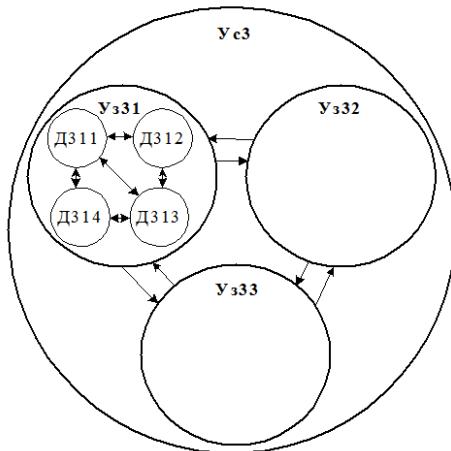


Рис. 2.5. Структурная схема устройства манипулирования

Нижний иерархический уровень представляет собой функционально законченную сборочную единицу, не имеющую самостоятельного эксплуатационного применения. Также может быть представлен в виде составных частей – компонентов с определенными связями между ними, т.е. уровень может быть описан с различной степенью детализации, так же, как его компоненты. [31].

Окончательное описание объекта проектирования как законченного изделия представляет собой полный комплект технической документации, включающий в себя текстовой материал, схемы, чертежи, рисунки, фотографии, технологические карты и т.п., оформленные в соответствии с требованиями ЕСКД. Этот комплект документации необходим для изготовления и эксплуатации оборудования. Он может быть выполнен как на традиционных бумажных, так и на машинных носителях [31].

Важную роль при проведении моделирования физических процессов, протекающих в оборудовании, играет его правильный порядок.

(Уз31) – опорные узлы; (Уз32) – узлы смазки; (Уз33) – узлы передачи движения.

Опорный узел (Уз31):
 (Д311) – шарики; (Д312) – сепаратор; (Д313) – внутреннее кольцо; (Д314) – наружное кольцо.

высвобождающейся при возникновении объемной фазы [48]. Для критического размера зародыша находим из условия равенства нулю производной:

$$\left(\frac{\partial A_3}{\partial r} \right)_{r=r^*} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0. \quad (3.27)$$

Максимальная работа образования зародышей:

$$A_3 = \Delta G^* = -p_\sigma V + \sigma S, \quad (3.28)$$

где ΔG^* – энталпия образования критического зародыша [48].

Величину p_σ можно приравнять капиллярному давлению внутри капельки с радиусом r . Это давление равно

$$p_\sigma = 2\sigma/r, \quad (3.29)$$

σ – межфазная энергия границы раздела кристалл-расплав (электролит)

Подставляя эту величину в (3.28) и вычисляя A_3 для частного случая шарообразного зародыша, у которого мы принимаем $S=4\pi r^2$ и $V=\frac{4}{3}\pi r^3$ получим:

$$A_3 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{8}{3}\pi r^3 \sigma = \frac{1}{3}\sigma S \quad (3.30)$$

Таким образом, работа образования зародышей равна одной трети межфазной энергии границы раздела кристалл-расплав (электролит).

По Фольмеру, работа образования зародышей для кристаллизации из расплава составляет

$$A_3(T) = \frac{a}{(T_{n,i} - T)^2 T}; a = \frac{4b}{3k} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{\sigma T_{n,i}^2}{H_{n,i}^2}, \quad (3.31)$$

Он определяется с одной стороны логикой проектирования объекта, а с другой взаимосвязью моделей физических процессов между собой [31].

Порядок проведения тех или иных работ в процессе автоматизированного проектирования регламентируется соответствующими алгоритмами.

2.3. Математические модели объектов проектирования

Математическая модель включает в себя совокупность математических элементов (чисел, переменных векторов, множеств и т.п.) и отношений между ними, которые с требуемой для проектирования точностью описывают свойства проектируемого объекта. На каждом этапе проектирования используется свое математическое описание проектируемого объекта, сложность которого должна быть согласована с возможностями анализа на ЭВМ, что приводит к необходимости иметь для одного объекта несколько моделей различного уровня сложности. [31].

Описание объекта проектирования в форме математической модели должно включать следующие компоненты и правила:

C – цель функционирования; $N\{n_d\}$ – множество элементов, составляющих систему; $T\{t_e\}$ – множество элементов времени; $\Pi_m\{\Pi_m^k\}$ – множество признаков, характеризующих систему в целом на всех этапах жизненного цикла; $\Pi_b\{\Pi_b^c\}$ – множество признаков, характеризующих элементы на всех этапах жизненного цикла; $D^e\{d_b^k\}$ – множество состояний элементов в рассматриваемый промежуток времени; $W = D^e \times T$ – правило упорядочения смены состояний; $V\{n_d, n_e\}$ – множество связей между всеми элементами

которые являются источником концентрации напряжений) или других видов неоднородности (например, скоплении химических загрязнений) влияет на поверхностную энергию. В ряде случаев разброс вызывается влиянием адсорбционных явлений на границе фаз кристалл - окружающая среда, так как теоретические значения σ справедливы для поверхности раздела кристалл – вакуум. В то же время во многих случаях измеряют значения поверхностных энергии не достаточно чистых поверхностей [48]. Поэтому для различных граней кристалла, существует только несколько достоверных значений σ .

Важнейшей характеристикой поверхности является поверхностная энергия σ_{hkl} . Удельная поверхностная энергия σ_{hkl} , определяемая принципом Гиббса-Кюри и закона Вульфа для равновесной углеродной нанотрубки, равна:

$$\sigma_{hkl} = \varepsilon_{hkl} - T(d\sigma_{hkl}/dT)P, \quad (3.23)$$

где ε_{hkl} – удельная полная поверхностная энергия.

Было показано [54], что σ_{hkl} зависит от энергии атомизации Ω следующим образом:

$$\sigma_{hkl} = M_e(hkl)(\Omega/a^2) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2, \quad (3.24)$$

где $M_e(hkl)$ – зависит от структурного типа и символа грани (hkl) и называется структурной постоянной поверхностной энергии, a – период решетки.

Уравнения (3.23) и (3.24) позволяют сделать вывод, что энергия связи, которая определяет механические свойства материала, также определяет и удельную поверхностную энергию σ_{hkl} . Данный вывод экспериментально подтверждается экспериментальными результатами [54].

характеристиками компонентов, входящих в проектируемый объект. Каждый из параметров, в свою очередь, может быть функцией, вектором или еще более сложным математическим функционалом в зависимости от объекта проектирования [31].

Выходные параметры модели – это показатели, характеризующие функциональные, эксплуатационные, конструкторско-технологические, экономические и другие характеристики проектируемого объекта. К таким показателям могут относиться коэффициенты передачи, масса и габариты проектируемого объекта, надежность, стоимость и т.п. Понятия внутренних и выходных параметров инвариантны, при моделировании на более сложном уровне выходные параметры могут стать внутренними и наоборот.

Внешние параметры модели – это характеристики внешней по отношению к проектируемому объекту среды, а также рабочие управляющие воздействия [31].

Уравнения математической модели могут связывать некоторые физические характеристики компонентов, которые полностью характеризуют состояние объекта, но не являются выходными или внутренними параметрами модели (фазовые переменные). Использование вектора фазовых переменных позволяет упростить алгоритмическую реализацию программ, составляющих уравнения математической модели устройства.

На каждом уровне моделирования различают математические модели проектируемого объекта и компонентов, из которых состоит объект. Математические модели компонентов представляют собой системы уравнений, устанавливающих связь между фазовыми переменными, внутренними и внешними параметрами, относящимися к данному компоненту. Эти уравнения являются компонентными, а соответствующую модель – компонентной [31].

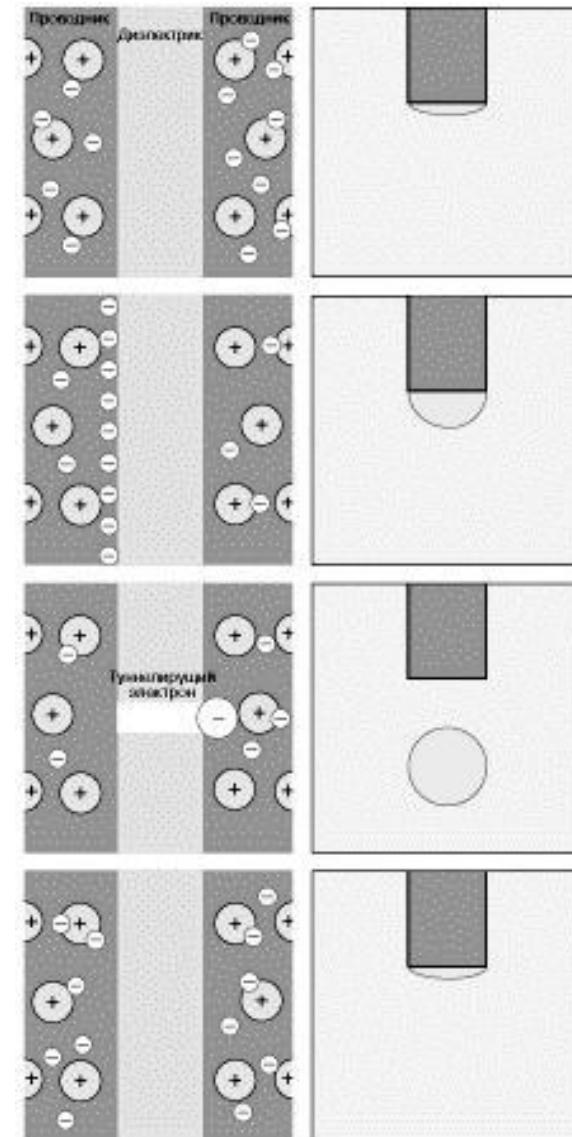


Рис. 3.17. Одноэлектронное туннелирование в условиях кулоновской блокады

- дискретизировать задачу. Дискретизация подразумевает разделение рассматриваемых пространственных и временных областей на конечное число элементарных участков с представлением фазовых переменных конечным числом значений в выбранных узловых точках, принадлежащих элементарным участкам;
- алгебраизировать задачу — аппроксимировать дифференциальные и интегральные уравнения алгебраическими.

Используют два основных подхода к дискретизации и алгебраизации краевых задач, составляющие сущность методов конечных разностей (МКР) и конечных элементов (МКЭ). С помощью любого из этих методов формируется окончательная модель, исследуемая при выполнении различных процедур анализа проектируемого объекта [25].

Пользователь автоматизированного проектирования средствами входного языка задает исходную информацию о конфигурации проектируемого объекта, о способе дискретизации – разделения среды на элементы, о физических свойствах участков среды. Формирование модели объекта, т. е. разделение среды на элементы, выбор математических моделей элементов из заранее составленных библиотек, объединение моделей элементов в общую систему уравнений, так же как и решение получающихся уравнений, осуществляется автоматически на ЭВМ [25].

Основу большинства моделей объектов на микроуровне составляют дифференциальные уравнения.

Примерами служат уравнения теплопроводности, диффузии, упругости, электродинамики, газовой динамики, в которых независимыми являются время t и пространственные координаты x_i , а зависимыми могут быть температура, концентрация частиц, напряженность поля, деформация, электрические заряды, плотности и т. п. Общий вид дифференциального уравнения в частных производных (ДУЧП) [25]:

преломления сердцевины n_c должен быть больше, чем показатель преломления оболочки нанотрубки n_{ob} .

Явление ПВО наблюдается только для электронной волны, падающей под углом, равным или большим угла ПВО, и состоит в том, что при ПВО преломленный луч скользит по границе раздела, тогда как энергия падающей электронной волны передается отраженному лучу, который претерпевает серию повторных отражений под углами ПВО и распространяется вдоль нанотрубки. Угол ПВО θ_n может быть вычислен по закону Снеллиуса: $\theta_n = \arcsin(n_{ob}/n_c)$ [53].

Туннелирование

Уникальным свойством квантовых частиц, в том числе и электронов, является их способность проникать через преграду даже в случаях, когда их энергия ниже потенциального барьера, соответствующего данной преграде. Это было названо туннелированием. Схематически оно представлено на рис. 3.16.

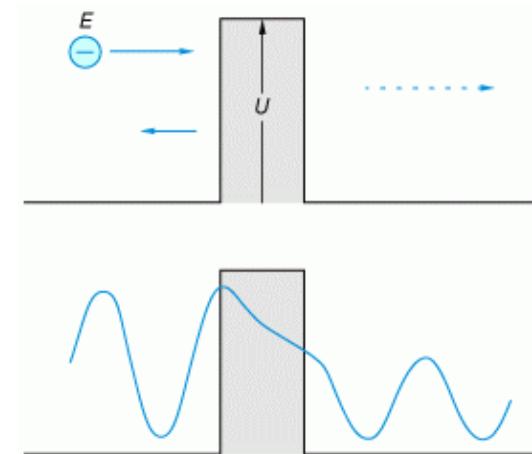


Рис. 3.16. Туннелирование электрона с энергией E через потенциальный барьер высотой U , $U > E$

смены состояний в исследуемом объекте. В частных случаях могут исследоваться только установившиеся состояния, тогда $V = 0$, и (2.3) вырождается в систему алгебраических уравнений:

$$F(V) = 0. \quad (2.4)$$

Переход к представлениям верхних иерархических уровней для аналоговых и дискретных объектов осуществляется по-разному [25].

Исходя из задач конкретного этапа проектирования математическая модель проектируемого объекта должна отвечать самым различным требованиям: отражать с требуемой точностью зависимость выходных параметров объекта от его внутренне и внешних параметров в широком диапазоне их изменения; иметь однозначное соответствие физическим процессам в объекте; включать необходимые аппроксимации и упрощения, которые позволяют реализовать ее программно на ЭВМ с различными возможностями; иметь большую универсальность, т.е. быть применимой к моделированию многочисленной группы однотипных устройств; быть экономичной с точки зрения затрат машинных ресурсов и т.п. Эти требования в своем большинстве являются противоречивыми, и удачное компромиссное удовлетворение этих требований в одних задачах может оказаться далеким от оптимальности в других. По этой причине для одного и того же компонента или устройства часто приходится иметь не одну, а несколько моделей. В связи с этим классификация моделей должна выполняться по множеству признаков, чтобы описать все возможные случаи [31].

Математические модели должны удовлетворять требованиям:

- Адекватность;
- Универсальность;
- Экономичность.

3.4. Дуалистический подход к определению основных физических параметров углеродных нанотрубок и фуллеренов

С позиций квантовой механики электрон может быть представлен волной, описываемой соответствующей волновой функцией. Распространение этой волны в наноразмерных твердотельных структурах контролируется эффектами, связанными с квантовым ограничением, интерференцией и возможностью туннелирования через потенциальные барьеры [2].

Квантовое ограничение

Волна, соответствующая свободному электрону в твердом теле, может беспрепятственно распространяться в любом направлении. Ситуация кардинально меняется, когда электрон попадает в углеродную нанотрубку, размер которой $R=D/2$ ограничен и по своей величине сравним с длиной электронной волны. Классическим аналогом такой структуры является струна с жестко закрепленными концами. Колебания струны могут происходить только в режиме стоячих волн с длиной волны $\lambda_n = 4R/n$, $n = 1, 2, 3, \dots$

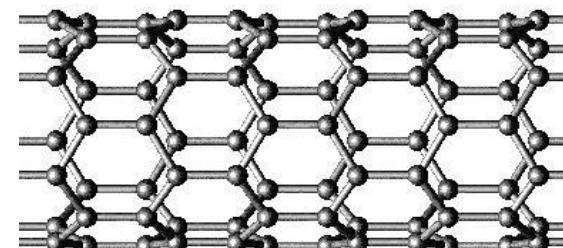


Рис. 3.15. Возможности для движения электронов в квантовоограниченной наноразмерной структуре

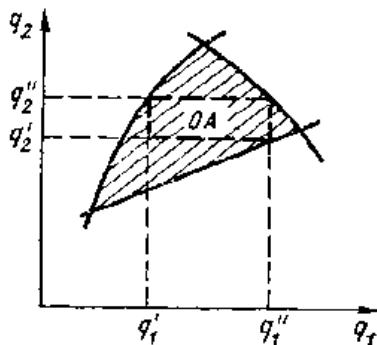


Рис. 2.7. Пример области адекватности

Пример ОА (заштрихованы) в двумерном пространстве дан на рис. 2.7. Здесь q_k – k -й внешний параметр. [33]

Определение областей адекватности для конкретных моделей – сложная процедура, требующая больших вычислительных затрат. Эти затраты и трудности представления ОА быстро растут с увеличением размерности пространства внешних параметров. Определение ОА – более трудная задача, чем, например, задача параметрической оптимизации, поэтому для моделей вновь проектируемых объектов ОА не рассчитывают [33].

Однако для моделей унифицированных элементов расчет областей адекватности становится оправданным в связи с однократностью определения ОА и многократностью их использования при проектировании различных систем. Знание ОА позволяет правильно выбирать модели элементов из числа имеющихся и тем самым повышать достоверность результатов машинных расчетов [33].

В общем случае ОА может иметь произвольную форму, сведения о которой выражаются громоздко, и неудобна в использовании, поэтому на практике вместо истинных ОА применяют те или иные их аппроксимации. Наиболее просто представляются и используются сведения об областях,

Исходные данные [52]:

1. Индукция в рабочем зазоре B_3 , Тл.
2. Величина рабочего зазора δ_3 , м.
3. Площадь рабочего зазора S_3 , м².
4. Количество катушек в электромагнитной системе n .
5. Диаметр сердечника d_c .

Порядок расчета [52]:

1. Величина магнитного потока определяется по формуле:

$$\Phi = B_3 \cdot S_3, \text{ Тл}\cdot\text{м}^2, \text{ Вб}, \text{ где } S_3 - \text{площадь рабочего зазора.}$$
2. Напряженность в рабочем зазоре определяется по формуле:

$$H_3 = \frac{B_3}{\mu_0}, \text{ А/м, где } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} - \text{магнитная постоянная.}$$
3. Требуемая величина магнитного потока определяется по формуле:

$$\Phi = B_3 \cdot S_3, \text{ Тл}\cdot\text{м}^2, \text{ Вб}$$
4. Индукция B_c и напряженность магнитного поля H_c в сердечнике определяются: $B_c = \frac{\Phi}{S_c}$, где $S_c = \frac{\pi d_c^2}{4}$ – площадь сечения сердечника, м².
5. Индукция B_n и напряженность магнитного поля H_n в наконечнике определяются: $B_n = \frac{\Phi}{S_n}$, где $S_n = \frac{\pi d_n^2}{4}$ – площадь сечения наконечника, м².
6. Индукция B_n и напряженность магнитного поля H_n в пластине определяются: $B_n = \frac{\Phi}{S_n}$, где $S_n = b \cdot h$ – площадь сечения пластины, м².
7. Намагничивающая сила I_ω определяется по формуле:

$$I_\omega = H_3 l_3 + H_c l_c + 2H_n l_n + 2H_n l_n, \text{ А, где } H_3, H_c, H_n, H_n - \text{напряженности магнитного поля в зазоре, } l_3, l_c, l_n, l_n - \text{длина (величина) зазора, сердечника, наконечника, пластины.}$$

фуллеренов такими выходными параметрами являются: одностенные нанотрубки, бездефектные, размеры нанотрубок.

Если адекватность характеризуется положением и размерами ОА, то универсальность модели определяется числом и составом учитываемых в модели внешних и выходных параметров. [33]

Экономичность

Экономичность модели характеризуется затратами вычислительных ресурсов для ее реализации, а именно затратами машинного времени T_M и памяти P_M . Общие затраты T_M и P_M на выполнение в автоматизированном проектировании - какой-либо проектной процедуры зависят как от особенностей выбранных моделей, так и от методов решения [33].

В большинстве случаев при реализации численного метода происходят многократные обращения к модели элемента, входящего в состав моделируемого объекта. Тогда удобно экономичность модели элемента характеризовать затратами машинного времени, получающимися при обращении к модели, а число обращений к модели должно учитываться при оценке экономичности метода решения [33].

Экономичность модели по затратам памяти оценивается объемом оперативной памяти, необходимой для реализации модели.

Требования широких областей адекватности, высокой степени универсальности, с одной стороны, и высокой экономичности, с другой, являются противоречивыми. Наилучшее компромиссное удовлетворение этих требований оказывается неодинаковым в различных применениях. Это обстоятельство обуславливает использование в автоматизированном проектировании многих моделей для объектов одного и того же типа – различного рода макромоделей, многоуровневых, смешанных моделей и т. п.

Математическая модель элемента, наиболее точно и отражающая свойства

На дугу действуют объемные силы F , пропорциональные согласно уравнению $\omega = \frac{qB}{mc}$ векторному произведению плотности тока j и напряженности магнитного поля B :

$$F = [j \times B] \quad (3.20)$$

Ниже приведен порядок расчета магнитных систем оборудования для производства углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Исходные данные [51]:

1. Рабочая индукция в зазоре B_3 , Тл.
2. Величина рабочего зазора δ , м.
3. Площадь рабочего зазора S_3 , m^2 .
4. Материал магнита: сплав ЮНДК35Т5А или ЮНДК35Т5БА.
5. Значения параметров B_α и H_α .

Порядок расчета [51]:

1. Напряженность в рабочем зазоре определяется по формуле:

$$H_3 = \frac{B_3}{\mu_0}, A/m$$
, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная.
2. Длина магнита l_M (предварительная) определяется по формуле:
$$l_M \geq \frac{1.5 \cdot H_3 \cdot \delta}{H_d}, m$$
.
3. Площадь нейтрального сечения S_n (предварительная) определяется по формуле:
$$S_n \geq \frac{20B_3 \cdot S_3}{B_\alpha}, m^2$$
.
4. Геометрическая проводимость зазора рассчитывается по формуле:
$$G = \frac{S_3}{\delta}, m$$
.

формализованное, и средствами, отображающими эти представления в модель [35].

Глобальное инфологическое описание модели на концептуальном уровне может быть представлена как совокупность фрагментарных описаний и связывающих их отношений композиции. Данные отношения являются структурно - семантическими поскольку должны учитывать не только структурные связи между элементами, но и их семантические особенности. Использование таких отношений позволяет решить вопросы естественности описания реального мира без сложной трансформации представлений и понятий.

Применение данного подхода и набора программных средств, реализующих данные преобразования дает возможность получения иерархии моделей, на верхнем уровне которой – макромодели, позволяющие оценить необходимые ресурсы и ограничения. По мере движения в глубь иерархии имеем более детальные модели, отражающие отдельные аспекты функционирования системы.

Для построения такой иерархии в работе предлагается использование имитационных моделей (ИМ). Методы имитационного моделирования позволяют в виде алгоритма воспроизвести процесс функционирования проектируемой системы S с сохранением логической структуры и последовательности протекающих в системе процессов.

Технологическое описание построения моделей состоит из двух частей:

1. Инвариантной, в виде типовой схемы организации описания элементов модели, которая принята в используемой системе моделирования;
2. Предметной, в виде конкретного описания, применительно к особенностям данного элемента модели и предметной области.

Электрон вращается по часовой стрелке, создавая с вектором магнитного поля правовинтовую систему. Положительный ион вращается в обратном направлении (рис.3.13) с частотой согласно уравнению

$$\frac{mv^2}{r} = qvB, \quad (3.19)$$

где m – масса иона, $m = 12 m_p=12\cdot 1,67\cdot 10^{-27}=20\cdot 10^{-27}$, v – скорость частицы, q – заряд частицы.

При движении по окружности частицы имеют путь l между двумя соударениями в среднем такой же, как и при отсутствии магнитного поля. Но свободный пробег λ измеряется по прямой, т.е. по хорде, стягивающей дугу окружности радиусом R . Значит, пробег λ уменьшается, что равносильно увеличению давления газа Δp . Значение $\Delta p/p$ пропорционально квадрату напряженности поля B^2 [50].

В установках для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов продольное магнитное поле оказывает на диффузионную составляющую скорости ионов и электронов. Скорость диффузии их направлена по радиусу от центра дуги к периферии, где температура и концентрации наибольшие. В связи с тем, что скорости диффузии в квазинейтральном столбе дуги равны $v_e \approx v_i$, а масса $m_e \ll m_i$, импульсы, передаваемые нейтральным частицам от ионов, будут в тысячи раз больше, чем от электронов. Поэтому плазма столба дуги придет во вращательное движение, соответствующее движению в магнитном поле ионов. Столб дуги вращается против часовой стрелки, если смотреть по направлению поля. Угловая скорость вращения максимальна в тех участках столба, где скорости диффузии наибольшие. Действие электрического поля вводит осевую составляющую. Поэтому заряженные частицы двигаются по спиральным линиям [26].

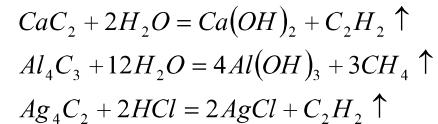
4. Под объединением операторов $\varphi_i(X_i, Y_i) \cup \varphi_j(X_j, Y_j)$ понимается оператор $\varphi_k(X_k, Y_k)$ в котором $X_k = X_i \cup X_j$ и $Y_k = Y_i \cup Y_j$.

Функциональная полнота модулей для решения задач в данной предметной области определяется возможностью построения алгоритма (модели) решения произвольной задачи из данной предметной области.

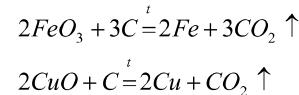
Автоматизация процесса построения моделей включает в себя две взаимосвязанные задачи:

- определение предметной области и описание элементов модели в терминах заданной предметной области;
- синтез модели на основании базовых операторов с использованием средств искусственного интеллекта (ИИ).

Одним из наиболее эффективных способов представления знаний о предметной области является семантическая сеть, позволяющая учитывать особенности предметной области и объектного представления информации. Для получения необходимых данных об особенностях данной предметной области и объекте исследования привлекается группа экспертов. Очевидно, полученные и систематизированные знания экспертов содержат достаточное количество информации, обеспечивающее создание статической структуры ИМ на основе выбора и обоснования множества модулей, соответствующих функциональным операторам (2.7), а при наличии определенных дополнительных фактов, организацию управления моделью. Это позволяет решить первую из описанных выше задач, т.е. определить предметную область. Синтез модели требует выделения знаний необходимых, и существенных для данного уровня детализации и отобразить их на заданную структуру модели. Это требует, во-первых, выделить фрагмент сети, содержащий множество понятий и отношений, значимых для построения модели на



Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:



В таблице 3.2 показаны полиморфные структурные изменения при образовании углеродных наноматериалов.

Приведенная модель определяет множество допустимых структур сетей элементов, соответствующих уровню детализации модели. Кроме описания структуры полная модель должна содержать множество операторов преобразования сети и поиска на сети. Выделим следующие группы:

- управление доступом;
- поиска по определенным условиям;
- преобразования;
- чтения и модификации элементов.

Для построения описания конкретной предметной области рассмотрим множество имен P , определяющих элементы x_i сети (2.8) и соответственно предметную область W .

Пусть данное множество разбито на непересекающиеся классы – C_i ($i=1,N$), соответствующие базовым понятиям B_i ($i=1,N$), которые характеризуют общие свойства каждого класса C_i . При этом можно выделить:

- понятия, обозначающие отдельные элементы и их части – P_o ;
- понятия обозначающие группу объектов, объединенных по некоторому признаку или группе признаков P_e ;

Связанные между собой множеством отношений Q термины каждого класса образуют иерархическую структуру понятий. В зависимости от способа разбиения для класса понятий может быть выделено несколько иерархий. Любая из них обладает свойствами :

- вершинами являются понятия из $\{P\}$, а ребра отношениями из $\{Q\}$;
- ветви исходящие из любого узла упорядочены в соответствии с $Y(k_i)$ (2.9);

При нормальном давлении графит можно рассматривать как устойчивую модификацию. Превращение в этом случае произойти не может.

В технических условиях графит в алмаз обычно превращается не непосредственно, а при использовании расплавов, которые часто имеют силикатную природу. При этом некоторые металлы, как например, Li, Ni, Co, Fe, оказались хорошими катализаторами, которые повышают скорость превращения.

По изменению характера связей в структурах под влиянием давления можно также обнаружить общую тенденцию к увеличению доли металлической связи с повышением давления. У углерода при достаточно высоких температурах появляется металлическая модификация [48].

Фуллерены C_{60} , выступая в качестве лиганда, могут взаимодействовать со щелочными и некоторыми другими металлами. При этом образуются комплексные соединения состава Me_3C_{60} , обладающие свойствами высокотемпературных сверхпроводников (Рис.3.12). Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет для K_3C_{60} – 18K, для $PbCs_2C_{60}$ – 33K, для $RbTl_2C_{60}$ – 43K [46].

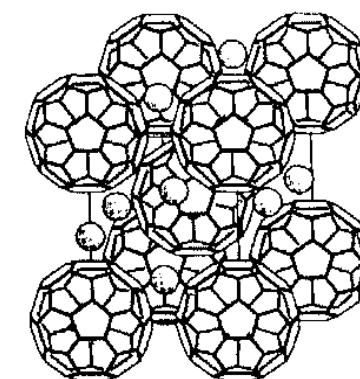


Рис. 3.12. Фрагмент структуры серхпроводящего состава K_3C_{60}

ходе имитационного эксперимента, третья определяет последовательность действий (событий) в ходе выполнения программы имитации.

Рассмотрим первую из этих иерархий, определяющих структуру (каркас) модели [36]. С точки зрения теории систем [37] многоцелевая система содержит множество подсистем, имеющих собственные цели или цели подчиненные глобальной цели системы. В зависимости от взаимодействия этих целей определяются: терминальные собственные и несобственные подсистемы. При построении иерархии моделей и методов их формирования необходимо определить набор правил определяющих структурную связь системы со своими подсистемами. Например, отношение « Y есть подсистема X » задает частичный порядок на X , не обладает связностью, если система X и система X' не имеют различающихся подсистем, то они считаются структурно эквивалентными при наличии общей подсистемы структурно толерантными. Исходя из этого, каждую подсистему целесообразно рассматривать в виде отдельной самостоятельной системы. Другое отношение “есть подкласс или элемент класса” позволяет определить правила R выделения основных структурных особенностей моделируемой системы в описании сети (2.8) и сформировать соответствующее представление структуры модели.

Базовые отношения, относящиеся к множеству типовых отношений сети элементов (2.8) и правила R позволяют выделить множество элементов модели, требуемых для построения описания системы в виде модели на требуемом уровне детализации.

Рассмотренный выше способ формирования описания элементов модели позволяет решить задачу автоматизации построения иерархии моделей в данной предметной области. Разработать средства автоматизации создания модели на требуемом уровне детализации. Выделять и формировать набор действий (событий) каждого структурного

них далее идет построение молекул фуллеренов (и, как дальше будет рассмотрено – трубок). Из одних правильных шестиугольников нельзя выложить сферическую поверхность, радиус которой соизмерим с размером шестиугольника. Считается, что поверхность фуллерена формируется из фрагментов, которые содержат два и более шестиугольников. При этом происходит частичная деформация этих фрагментов с разрывом части межатомных связей [4].

На рис. 3.11 приведена схема одного из этапов образования поверхности фуллерена из фрагментов графитовой плоскости. Большой фрагмент, состоящий из 7 шестиугольников (30 атомов), сворачивается в объемную структуру. При этом из трех разорванных шестиугольников образуются три пятиугольника (замыкаются пунктиром). Далее второй фрагмент, состоящий из двух шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментом один шестиугольник (замыкается стрелками) и два пятиугольника (замыкаются пунктиром).

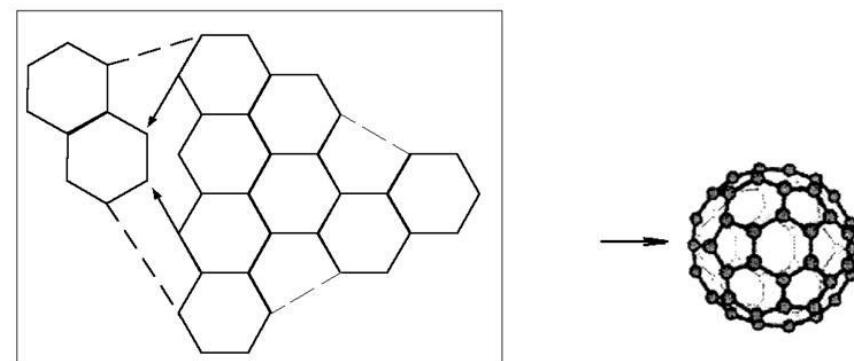


Рис. 3.11. Схема этапа образования поверхности фуллерена из фрагментов графитовой плоскости

$X_{j_i, j_{i-1}}$ - вектор переменных j_i -й модели i -го уровня, подчиненной j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня;

$X_{j_{i-1}, j_{i-2}}$ - вектор переменных j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня, подчиненной j_{i-2} -й модели $(i-2)$ -го уровня;

$Y_{j_{i-1}, j_{i-2}}$ - множество переменных j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня не принадлежащих множеству X ;

$f_{j_i, j_{i-1}}^{k_{j_i}}$ - k_{j_i} -й показатель выбора моделей i -го уровня, подчиненных j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня;

K_{j_i} - множество индексов показателей выбора моделей i -го уровня, подчиненных j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня;

$\varphi_{j_{i-1}, j_{i-2}}^{l_{j_{i-1}}}$ - $l_{j_{i-1}}$ -й показатель выбора j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня не принадлежащий множеству показателей моделей i -го уровня;

K_{j_i} - очевидно, множество индексов таких показателей;

$G(X, Y)$ - общие ограничения для всех моделей;

$G_{j_i, j_{i-1}}(X_{j_i, j_{i-1}})$ - ограничения на модели i -го уровня, подчиненные j_{i-1} -й модели $(i-1)$ -го уровня.

$G_{j_{i-1}}(X_{j_i, j_{i-1}}, X_{j_{i-1}, j_{i-2}}, Y_{j_{i-1}, j_{i-2}})$ - ограничения на j_{i-1} -ю модель $(i-1)$ -го уровня.

Отметим некоторые соотношения между введенными понятиями.

$$M_{i, j_{i-1}} \in M_i, \bigcup_{j_{i-1}} M_{i, j_{i-1}} = M_i, M_{i-1} = M_{i-1, j_{i-2}};$$

$$X_{j_{i-1}} = \bigcup_{j_i} X_{j_i, j_{i-1}}$$

$$\{f_{j_{i-1}, j_{i-2}}^{k_{j_{i-1}}}\} = \{f_{j_i, j_{i-1}}^{k_{j_i}}\} \bigcup \{\varphi_{j_{i-1}, j_{i-2}}^{l_{j_{i-1}}}\}$$

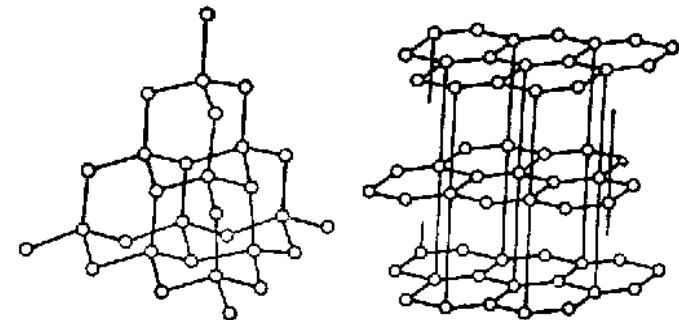


Рис. 3.9. Схематическое изображение кристаллической структуры алмаза и графита

В структуре решетки алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдров.

Валентные связи осуществляются парами электронов, движущихся по орбитам, охватывающим оба атома, и носят направленный характер. Ковалентные силы направлены от центрального атома к вершинам тетраэдра. В отличие от графита решетки алмаза не содержит плоских слоев, что не позволяет сдвигать отдельные участки кристалла, поэтому алмаз является прочным соединением [41].

Ниже перечислены основные виды полиморфных структурных изменений, происходящих с кристаллической структурой углерода в процессе образования фуллеренов и углеродных нанотрубок.

1. Превращения в первой координационной сфере

При этом виде превращения изменяется число ближайших соседей, т.е. координационное число. В этом случае расположение ближайших соседей полностью нарушается и создается новый тип решетки с

ГЛАВА 3. ПОСТРОЕНИЕ ФИЗИКО-МATEMATICHESKIX MODELEY PROCESSOV FOMMIRUVANIA UGLEROHDNYX NANOTRUBOK I FULLERENOV

3.1. Модели физических процессов, происходящих в установке при формировании углеродных нанотрубок и фуллеренов

В установке термического получения наноматериалов при напряжении 15÷25 В, токе в несколько десятков ампер, межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров и давлении Не в несколько сот мм рт. ст., между электродами находится столб раскаленного газа – гелия или аргона.

При зажигании дуги угли приводятся в соприкосновение, в месте контакта, обладающем очень большим сопротивлением, выделяется почти все джоулево тепло проходящего через угли тока. Поэтому концы углей сильно разогреваются, и этого достаточно для того, чтобы при их раздвижении между ними вспыхнула дуга. В дальнейшем катод дуги поддерживается в накаленном состоянии самим током, проходящим через дугу. Главную роль в этом играет бомбардировка катода падающими на него положительными ионами. Сильная ионизация газа возможна только благодаря тому, что катод дуги испускает очень много электронов, которые своими ударами ионизируют газ в разрядном пространстве [40].

В столбе дуги имеются два рода заряженных частиц – электроны и положительные ионы. Они могут образовываться при некоторых условиях

Очевидно, чем больше средняя скорость частиц v и длина их пробега λ , тем быстрее они перемещаются. Расчет показывает, что коэффициент диффузии выражается следующим образом:

$$D = \frac{1}{3} v \lambda \quad (3.15)$$

Характерной особенностью процесса является то, что по условию квазинейтральности скорости диффузии электронов и ионов должны быть одинаковы. Поскольку электроны обладают большой подвижностью, то они опережают ионы, создавая благодаря этому опережению электрическое поле, которое сильно тормозит их и слегка ускоряет тяжелые ионы. В результате происходит выравнивание скоростей и весь процесс идет со скоростью, близкой к той, которая в отсутствие электрического поля соответствовала бы диффузионному движению ионов. Коэффициент диффузии для плазмы должен определяться по формуле $D = \frac{1}{3} v \lambda$, в которую нужно подставлять значения v и λ , вычисленные для ионов [44].

Такой процесс совместного движения ионов и электронов через газ получил название амбиполярной диффузии [44].

Плазма дуги квазинейтральна (т.е. почти нейтральна), т.к. в ней отрицательный заряд электронов почти точно нейтрализует положительный заряд ионов. Однако, поскольку электроны гораздо подвижнее, чем положительные ионы, то поле заставляет электроны быстро уходить к аноду и столб дуги имеет положительный потенциал относительно катода. В плотной среде столба дуги столкновения между частицами приводят к быстрому установлению локального равновесного состояния [44].

Высокотемпературная плазма является равновесной, т.е. при определенной температуре убыль числа заряженных частиц восполняется в результате термической ионизации. В такой плазме соблюдается равенство средних кинетических энергий составляющих плазму различных частиц [44].

Вследствие этого положительный угольный электрод, имея более высокую температуру, сгорает быстрее отрицательного. Вследствие сильной возгонки угля на нем образуется углубление – положительный кратер, являющийся самой горячей частью электродов, а катод заостряется (рис. 3.1).

Область катодного падения напряжения является источником первичных электронов, которые поддерживают газы дугового промежутка в возбужденном ионизированном состоянии и переносят на себе, в силу большой подвижности, основную массу заряда (рис. 3.2). Отрыв электронов с поверхности катода вызывается в первую очередь термоэлектронной и автоэлектронной эмиссией. Энергия, расходуемая на вырыв электронов с поверхности катода в некоторой степени возмещается энергией из столба дуги за счет потока положительно заряженных ионов, отдающих на поверхности катода свою энергию ионизации [40].

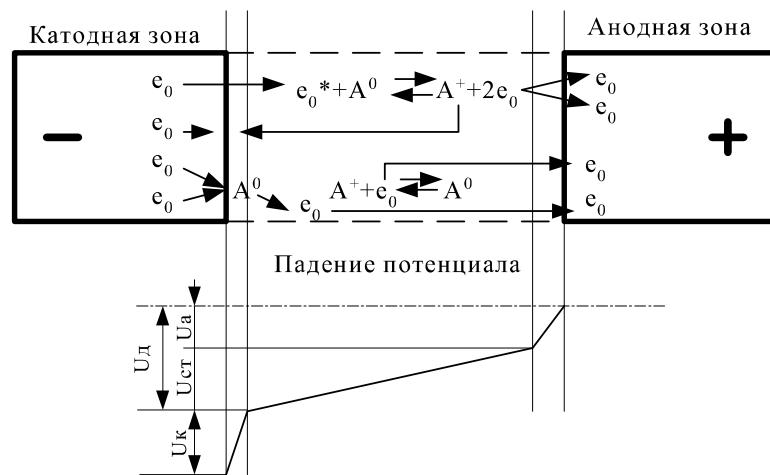


Рис. 3.2. Схема переноса зарядов в дуге: U_d , U_k , U_a , U_{st} – напряжение дуги, катодное, анодное, столба дуги

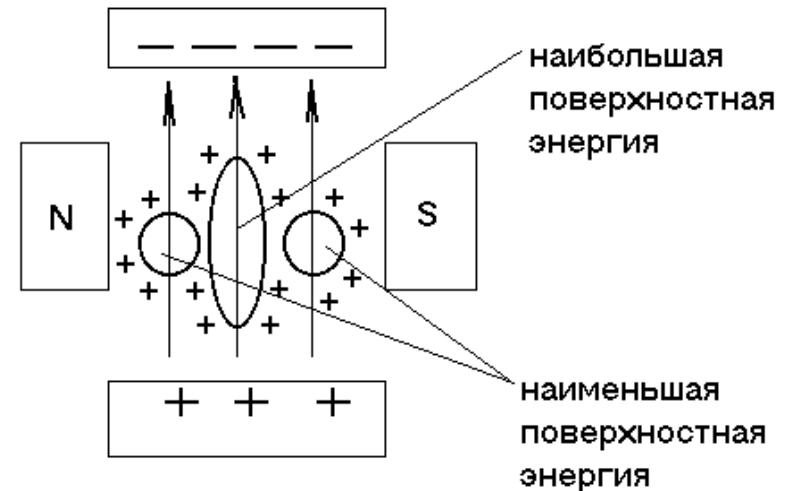


Рис. 3.7. Схематическое расположение нанотрубок и фуллеренов при образовании в дуге

Направленные потоки ионов и электронов в плазме возникают не только под действием электрического поля, но также при условиях, когда концентрация частиц в различных точках неодинакова. Силой, приводящей в движение частицы, здесь будет являться разность давлений [44].

В слабо ионизованной плазме давление электронного и ионного компонентов мало по сравнению с давлением нейтрального газа. Поэтому при диффузионном движении заряженных частиц, так же как и при прохождении тока, происходит не перемещение всей массы вещества, а только перемешивание составляющих [44].

Если в газе присутствует очень небольшая примесь неравномерно распределенная по объему (рис. 3.8), то слева от плоскости MN концентрация частиц примеси больше, чем справа. Поэтому при беспорядочном тепловом движении большее количество частиц будет

где A_c - работа ионизации.

В результате ионной бомбардировки с катода удаляются атомы углерода (графита).

Атомы углерода, перемещаясь к аноду, взаимодействуют с ионами рабочего газа, которые превращаются в нейтральные молекулы, а атомы углерода ионизируются. Энергия, приобретенная ионом углерода равна:

$$E_c^k = \frac{m_e v_c}{2} = q_c U - A_c. \quad (3.4)$$

Положительно заряженные ионы углерода перемещаются к катоду. Таким образом, на катоде появляется углеродный осадок. Электрический ток, в данном случае, представляет собой направленное движение электронов, с одной стороны, и движение ионов рабочего газа и углерода с другой (рис.3.3).

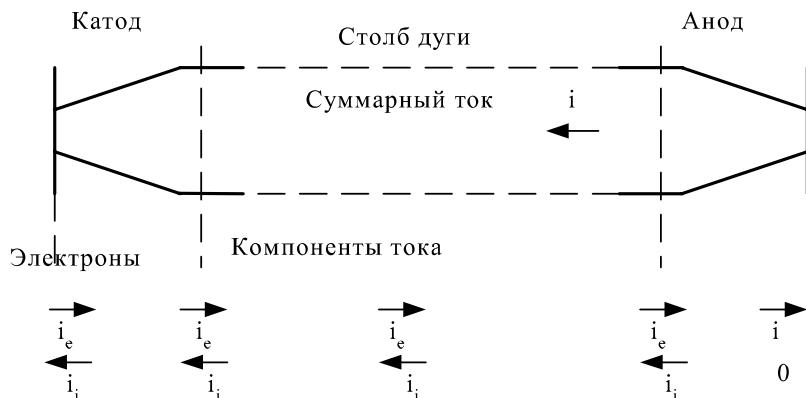


Рис. 3.3. Электронный и ионный компоненты суммарного тока i в разных частях дуги. На аноде $i = i_e$

Тогда, радиус закрутки

$$r = \frac{m v}{q B} = \frac{20 \cdot 10^{-27} \cdot 3,2 \cdot 10^3}{4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 900} = 11,11 \cdot 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Диаметр нанотрубки составляет обычно несколько десятков нанометров, что позволяет предположить, что при закрутке заряженных частиц происходит образование нанотрубок [47].

Положительно заряженные ионы движутся от анода к катоду со скоростью v под углом α к вектору B . Их движение можно представить в виде суперпозиции [42]:

- 1) равномерного прямолинейного движения вдоль поля со скоростью $v_1 = v \cos \alpha$;
- 2) равномерного движения со скоростью $v_2 = v \sin \alpha$ по окружности в плоскости, перпендикулярной полю.

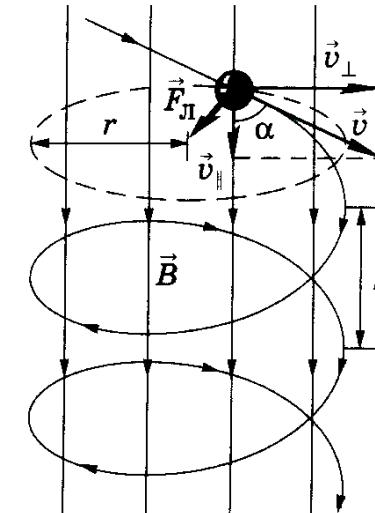


Рис. 3.6. Движение частицы по спирали, ось которой параллельна магнитному полю [45]

Электрический ток – упорядоченное движение заряженных частиц q (рис. 3.4).

$$q = nVq_e, \quad (3.7)$$

где V – объем, в котором протекает ток, n – концентрация частиц в объеме, q_e – заряд электрона.

$$q = nVq_e = nSLq_e, \quad (3.8)$$

где S – площадь среза, L – длина проводника. $L=Vt$, где V – скорость движения частицы, t – время движения частицы.

$$I = \frac{q}{t} = n_e SV_e q_e + n_{He} SV_{He} q_{He} + n_c SV_c q_c, \quad (3.9)$$

где n – концентрация частиц, V – скорость частиц, q – заряд частиц электронов, ионов Не, ионов C , соответственно.

Скорости и энергии частиц в плазме распределяются по закону Максвелла — Больцмана. Среднеквадратическая скорость частиц может быть определена из равенства

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (3.10)$$

где T – температура газа, $^{\circ}\text{K}$.

Таблица 3.1.

Среднеквадратичная скорость частиц различных элементов при $T \sim 6000$ К

Частицы	Не	С	Ar	Электроны
$v, \text{м/сек}$	$6 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^5$

В процессе образования углеродных нанотрубок и фуллеренов в установке, при $T \approx 6000^{\circ}\text{K}$ (таблица 3.1) для газовых молекул составляет $10^3 \div 10^4$ м/сек (от ртути до водорода), а для электронов $v_e \approx 5 \cdot 10^5$ м/сек ($m_e \approx 9 \cdot 10^{-31}$ кг), для С $v_c \approx 4 \cdot 10^3$ м/сек.

Магнитное поле напряженностью B искривляет путь частицы и заставляет двигаться ее по ларморовскому радиусу r с так называемой циклотронной или ларморовской угловой частотой (рис. 3.5). Электрон вращается по часовой стрелке, создавая с вектором B магнитного поля правовинтовую систему[42]. Положительный ион вращается в обратном направлении по окружности, радиус r которой определяется из условия $qvB = mv^2 / r$, откуда

$$r = \frac{m}{q} \frac{v}{B} \quad (3.11)$$

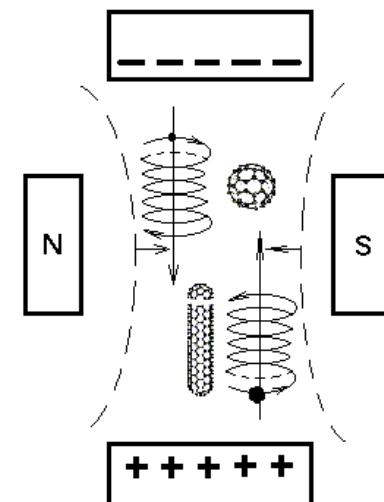


Рис. 3.5. Схематическое отображение сил, действующих на частицы в установке термического получения наноматериалов