

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Санкт-Петербургский государственный университет  
информационных технологий, механики и оптики

# **НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА**

**2011, том 2, № 2**

**Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**  
**2011, volume 2(2)**

*N A N O*  
*Φ & X & M*

# **НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА**

## **РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**Председатель** – д.т.н., проф. В.Н. Васильев (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*),  
академик РАН В.М. Иевлев (*ВГУ, Воронеж*), академик РАН А.И. Русанов (*СПбГУ,  
С.-Петербург*), академик РАН Ю.Д. Третьяков (*МГУ, Москва*)

## **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**Главный редактор** – академик РАН Н.Ф. Морозов (*СПбГУ, С.-Петербург*)

**Зам. главного редактора** – д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*)

**Зам. главного редактора по направлениям:**

Физика – д.ф.-м.н., проф. В.М. Уздин (*СПбГУ, С.-Петербург*),

Химия – чл.-корр. РАН В.В. Гусаров (*СПбГТИ (ТУ), С.-Петербург*),

Механика - д.ф.-м.н., проф. А.К. Беляев (*ИПМиШ РАН, С.-Петербург*),

Математика - д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*)

**Члены редколлегии:**

академик РАН В.Н. Пармон (*НГУ, Новосибирск*); академик РАН П.Д. Саркисов (*МХТИ,  
Москва*); чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (*МГУ, Москва*); чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев  
(*ИПМиШ РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН П.С. Копьев (*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН,  
С.-Петербург*); чл.-корр. РАН И.В. Мелихов (*МГУ, Москва*); д.ф.-м.н., проф.  
В.Г. Беспалов (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.Я. Вуль (*ФТИ РАН,  
С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.О. Голубок (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); д.х.н.,  
проф. А.Л. Ивановский (*ИХХТ УрО РАН и УрГУ, Екатеринбург*); д.ф.-м.н., проф.  
С.А. Козлов (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. Ю.Б. Кудасов (*ВНИИЭФ,  
Саров*); д.ф.-м.н., проф. С.Е. Кулькова (*ИФПиМ СО РАН, Томск*); д.ф.-м.н., проф.  
В.А. Маргулис (*Морд. ГУ, Саранск*); д.ф.-м.н., проф. Г.П. Мирошниченко (*СПбГУ  
ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. Б.С. Павлов (*СПбГУ и Оклендский  
университет, Новая Зеландия*); д.ф.м.н., проф. В.П. Романов (*СПбГУ, С.-Петербург*);  
д.ф.-м.н., проф. В.Я. Рудяк (*НГАСУ, Новосибирск*); д.х.н., проф. В.М. Таланов (*ЮРГТУ,  
Новочеркасск*); д.ф.-м.н., с.н.с. А.В. Чижов (*ОИЯИ, Дубна*); к.х.н., доц. О.В. Альмяшева  
(*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. С.А. Чивилихин (*СПбГУ ИТМО,  
С.-Петербург*)

**Иностранные члены редколлегии:**

чл.-корр. НАН Украины А.В. Рагуля; д.ф.-м.н., проф. В.М. Адамян (*Одесский  
национальный университет, Одесса, Украина*); PhD, проф. А.А. Киселев (*Университет  
Висконсина, США*); проф. Х. Нейдхардт (*Институт прикладного анализа и  
стохастики имени Вейерштрасса, Берлин, Германия*); PhD, проф. К. Панкрашкин  
(*Университет Париж-Юг, Орсэ, Франция*)

**Редакторы:**

к.т.н., доц. И.В. Блинова (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. М.А. Скрябин  
(*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*)

**Адрес:** СПбГУ ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, комн. 311

**Телефон:** (812)232-67-65

**Электронная версия журнала размещена на сайте:** <http://nanojournal.ifmo.ru/>

**E-mail:** [popov@mail.ifmo.ru](mailto:popov@mail.ifmo.ru)



# NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS

## EDITORIAL COUNCIL

V.N. Vasiliev (*St. Petersburg*),  
Academician A.I. Rusanov (*St. Petersburg*),  
Academician Yu.D. Tret'yakov (*Moscow*),  
Academician V.M Ievlev. (*Voronezh*)

## EDITORIAL BOARD

**Editor-in-Chief** – academician N.F. Morozov (*St. Petersburg*)

**Vice Editor-in-Chief** – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

**Section Co-Editors:**

Physics – V.M. Uzdin (*St. Petersburg*),

Chemistry – Corresponding member of RAS V.V. Gusarov (*St. Petersburg*),

Mechanics – A.K. Belyaev (*St. Petersburg*),

Mathematics – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

**Members:**

Academician V.N. Parmon (*Novosibirsk*); Academician P.D. Sarkisov (*Moscow*); Corresponding member of RAS E.A. Gudilin (*Moscow*); Corresponding member of RAS D.A. Indeitsev (*St. Petersburg*); Corresponding member of RAS P.S. Kop'ev (*St. Petersburg*); Corresponding member of RAS I.V. Melikhov (*Moscow*); Corresponding member of NAN of Ukraine A.V. Ragulya; V.M. Adamyan (*Odessa*); O.V. Al'myasheva (*St. Petersburg*); V.G. Bespalov (*St. Petersburg*); S.A. Chivilikhin (*St. Petersburg*); A.V. Chizhov (*Dubna*); A.O. Golubok (*St. Petersburg*); A.L. Ivanovskii (*Ekaterinburg*); A.A. Kiselev (*Wisconsin*); S.A. Kozlov (*St. Petersburg*); Yu.B. Kudasov (*Sarov*); S.E. Kul'kova (*Tomsk*); V.A. Margulis (*Saransk*); G.P. Miroshnichenko (*St. Petersburg*); H. Neidhardt (*Berlin*); K. Pankrashkin (*Paris*); B.S. Pavlov (*St. Petersburg and Auckland*); V.P. Romanov (*St. Petersburg*); V.Ya. Rudyak (*Novosibirsk*); V.M. Talanov (*Novocherkassk*); A.Ya. Vul (*St. Petersburg*)

**Editors:**

I.V. Blinova (*St. Petersburg*); M.A. Skryabin (*St. Petersburg*)

**Address:** SPbSU ITMO, 197101, St. Petersburg, Kronverkskiy pr., 49, room 311

**Phone:** (812)232-67-65

**Journal site:** <http://nanojournal.ifmo.ru/>

**E-mail:** popov@mail.ifmo.ru

### Aim and scope

The scope of the journal includes all areas of nano-sciences. Papers devoted to basic problems of physics, chemistry and mathematics inspired by nanosystems investigations are welcomed. Both theoretical and experimental works concerning to properties and behavior of nanosystems, problems of its creation and application, mathematical methods of nanosystem studies are considered.

The journal publishes scientific reviews (up to 30 journal pages), research papers (up to 15 pages) and letters (up to 5 pages). All manuscripts are reviewed. Authors are informed about the referee opinion and the Editorial decision.

# Содержание

М.В. Томкович, Е.Р. Андриевская, В.В. Гусаров <b>Образование в гидротермальных условиях и особенности строения наночастиц на основе системы ZrO<sub>2</sub> – Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>6</b>
Д.А. Еремин, И.Ю. Попов <b>Квантовое кольцо с проводником: модель двухчастичной задачи</b>	<b>15</b>
Д.Д. Захаров, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров <b>Постановка и решение коллимационной задачи при малоугловом рентгеновском рассеянии на анизотропных объектах</b>	<b>32</b>
И.А. Няпшаев, Б.О. Щербин, А.В. Анкудинов, Ю.А. Кумзеров, В.Н. Неведомский, А.А. Красилин, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров <b>Механические свойства наносвятков на основе Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub></b>	<b>48</b>
А.И. Дмитриев, В. Эстерле, Х. Клосс <b>О влиянии состава автомобильных тормозных колодок на работу трения. Результаты наномасштабного моделирования *</b>	<b>58</b>
О.О. Ковалев, В.А. Кузькин <b>Аналитические выражения для модулей объемного сжатия и частот объемных вибраций фуллеренов C<sub>20</sub> и C<sub>60</sub> *</b>	<b>65</b>
О.К. Гаришин, С.Н. Лебедев <b>Моделирование упругих и пластических свойств полимерных композитов с силикатным пластинчатым нанонаполнителем *</b>	<b>71</b>
Ив.С. Коноваленко, К.П. Зольников, С.Г. Псахье <b>Молекулярно-динамическое исследование деформационного отклика тонкопленочных металлических наноструктур при нагревании *</b>	<b>76</b>
Е.А. Подольская, А.Ю. Панченко, А.М. Кривцов <b>Устойчивость 2D треугольной решетки при конечном двухосном напряжении*</b>	<b>84</b>
М.А. Мазо, Е.Б. Гусарова, Т.П. Товстик, Н.К. Балабаев <b>МД-расчетные механические свойства флюорографена *</b>	<b>91</b>
А.Ю. Смолин, Н.В. Роман, К.П. Зольников, С.Г. Псахье, В.К. Кедринский <b>Моделирование структурных превращений в медных наночастицах при столкновении *</b>	<b>98</b>
В.В. Смирнов, Д.С. Шепелев, Л.И. Маневич <b>Локализация изгибных колебаний в одностенных углеродных нанотрубках *</b>	<b>102</b>
Р.А. Филиппов, А.Б. Фрейдин, Е.Н. Вильчевская <b>О переходных слоях новой фазы в нанокомпозитах как источниках увеличения модулей упругости *</b>	<b>107</b>
М.Н. Перельмутер <b>Механическое моделирование адгезии нанотрубка–полимер *</b>	<b>119</b>
А.Ю. Никонов, А.И. Дмитриев, С.Г. Псахье <b>Молекулярно-динамическое исследование контактного взаимодействия чистых металлов *</b>	<b>126</b>
<b>Информация и правила для авторов</b>	<b>133</b>
<b>Summaries</b>	<b>139</b>

\*Отмеченные работы были представлены на конференции «Advanced Problems in Mechanics – 2011», проходившей с 1 по 5 июля 2011 в Санкт-Петербурге

# Content

M.V. Tomkovich, E.R. Andrievskaya, V.V. Gusarov <b>Formation under hydrothermal conditions and structural features of nanoparticles based on the system ZrO<sub>2</sub> – Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>6</b>
D.A. Eremin, I.Yu. Popov <b>Quantum ring with wire: a model of two-particles problem</b>	<b>15</b>
D.D. Zakharov, A.V. Smirnov, B.A. Fedorov <b>Statement and solution of collimation problems in small angle X-ray scattering by anisotropic systems</b>	<b>32</b>
I.A. Nyapshaev, B.O. Shcherbin, A.V. Ankudinov, Yu.A. Kumzerov, V.N. Nevedomsky, A.A. Krasilin, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov <b>Mechanical properties of nanoscrolls based on Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub></b>	<b>48</b>
A.I. Dmitriev, W. Österle, H. Kloss <b>About the influence of automotive brake pad composition on frictional performance. Results of nano-scale modeling *</b>	<b>58</b>
O.O. Kovalev, V.A. Kuzkin <b>Analytical expressions for bulk moduli and frequencies of volumetrical vibrations of fullerenes C<sub>20</sub> and C<sub>60</sub> *</b>	<b>65</b>
O.K. Garishin, S.N. Lebedev <b>Simulation of elastic and plastic properties of polymeric composites with silicate lamellar nanofiller *</b>	<b>71</b>
Iv.S. Konovalenko, K.P. Zolnikov, S.G. Psakhie <b>Molecular dynamics investigation of deformation response of thin-film metallic nanostructures under heating*</b>	<b>76</b>
E.A. Podolskaya, A.Yu. Panchenko, A.M. Krivtsov <b>Stability of 2D triangular lattice under finite biaxial strain *</b>	<b>84</b>
M.A. Mazo, E.B. Gusarova, T.P. Tovstik, N.K. Balabaev <b>MD calculation mechanical properties of Fluorographene *</b>	<b>91</b>
A.Yu. Smolin, N.V. Roman, K.P. Zolnikov, S.G. Psakhie, V.K. Kedrinskii <b>Simulation of structural transformations in copper nanoparticles under collision *</b>	<b>98</b>
V.V. Smirnov, D.S. Shepelev, L.I. Manevitch <b>Localization of bending vibrations in the single-wall carbon nanotubes *</b>	<b>102</b>
R.A. Filippov, A.B. Freidin, E.N. Vilchevskaya <b>On new phase intermediate layers in nano composites as a source of increasing the elastic moduli *</b>	<b>107</b>
M.N. Perelmuter <b>Mechanical modelling of nanotube-polymer adhesion *</b>	<b>119</b>
A.Yu. Nikonov, A.I. Dmitriev, S.G. Psakhie <b>Molecular-dynamic investigation of contact interaction of pure metals *</b>	<b>126</b>
<b>The information and rules for authors</b>	<b>133</b>
<b>Summaries</b>	<b>139</b>

\*Marked works were presented at the conference “Advanced Problems in Mechanics – 2011”, July 01-05, 2011, Saint-Petersburg, Russia

## ОБРАЗОВАНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Gd_2O_3$

М. В. Томкович<sup>1</sup>, Е. Р. Андриевская<sup>2,3</sup>, В. В. Гусаров<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

<sup>3</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)

mariya\_tom@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

**PACS 61.46.-w; 81.07.-b**

В гидротермальных условиях получены наночастицы на основе системы  $ZrO_2-Gd_2O_3$ . Показано, что в области концентраций  $ZrO_2:GdO_{1.5} = 0.6 - 9.5$  при температурах 250–450 °C и давлении около 90 МПа образуются нанокристаллы твердых растворов  $ZrO_2$  ( $GdO_{1.5}$ ) с флюоритоподобной структурой. Параметры элементарной ячейки  $ZrO_2(GdO_{1.5})$  нелинейно возрастают с увеличением концентрации оксида гадолиния в системе до 45 мол. %  $GdO_{1.5}$ . Такой характер изменения параметров элементарной ячейки объяснен распределением оксида гадолиния между автономной (кристаллической) и неавтономной фазой.

**Ключевые слова:** наночастицы, гидротермальный синтез, диоксид циркония, оксид гадолиния, неавтономные фазы.

### 1. Введение

Система  $ZrO_2-Gd_2O_3$  перспективна для разработки материалов ядерной энергетики при создании элементов системы безопасности и надежных технологий утилизации отходов атомной промышленности, а также теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1-11].

Фазовые взаимодействия в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3$  исследованы в работах [1, 12-24]. Показано, что в системе существуют области твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов, а также упорядоченная фаза  $Gd_2Zr_2O_7$ , кристаллизующаяся в кубической структуре типа пирохлора, для которой характерна нестехиометричность состава. Фазовые равновесия в системе в области высоких температур изучены [12, 13]. Термодинамически оптимизированная диаграмма состояния системы  $ZrO_2-Gd_2O_3$  построена [25, 26]. При высоких температурах в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3$  в широком интервале соотношений компонентов существует разупорядоченная фаза типа флюорита. При более низких температурах в области соотношений оксидов гадолиния и циркония, близких к составу  $Gd_2Zr_2O_7$ , фаза приобретает упорядоченное строение, трансформируясь в структуру типа пирохлора, в которой катионы и кислородные вакансии упорядочены [1].

Упорядоченная фаза типа пирохлора  $Gd_2Zr_2O_7$  является перспективным материалом, который характеризуется относительно низкой теплопроводностью [27]. Соединения со структурой типа пирохлора представляют также значительный интерес как люминофоры, материалы с высокой ионной проводимостью [28].

Не смотря на многочисленные работы по изучению фазообразования в системе  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ , в литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях влияния условий синтеза и размера частиц формирующихся фаз на их строение и концентрационно-температурные области существования. Вместе с тем, в ряде работ было обнаружено образование и относительно стабильное существование наночастиц с необычной для рассматривавшихся температурных областей структурой. В частности, в [29-32] показано, что нанокристаллы на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой ( $c$ - $ZrO_2$ ) образуются и находятся в относительно стабильном состоянии при температурах на сотни и даже тысячи градусов ниже температуры их равновесного существования в виде макрокристаллов. В работах [32-34] найдены твердые растворы  $c$ - $ZrO_2$ ( $InO_{1.5}$ ) в нанокристаллическом состоянии в более широком диапазоне концентраций, чем было зафиксировано ранее для случая равновесных макрокристаллических образцов [35]. Необычно высокая устойчивость твердых растворов со структурой типа флюорита  $c$ - $ZrO_2$ ( $LnO_{1.5}$ ), где  $Ln$  – РЗЭ, характерная для нанокристаллов, инициирует проведение исследований по изучению образования наночастиц в системе  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ , в которой наряду с флюоритоподобной структурой в той же области соотношения компонентов, но при более низких температурах, может существовать фаза со структурой типа пирохлора. Перспективным методом для получения оксидных нанокристаллов в системе  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ - $H_2O$  является гидротермальный синтез, позволяющий получать слабоагглюмерированные наночастицы в широком диапазоне варьирования соотношения компонентов и температур [29].

## 2. Экспериментальная часть

Исходными веществами для гидротермального синтеза оксидных фаз в работе служили совместно осажденные гидроксиды циркония и гадолиния. Соосаждение проводили из растворов оксихлорида циркония и хлорида гадолиния.

Растворы солей  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  в дистиллированной воде готовили в разных емкостях. После чего, растворы смешивали в необходимой пропорции и приливали к раствору аммиак. Образовавшийся осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой для удаления ионов  $Cl^-$  и  $NH_4^+$ . Качественную реакцию на  $Cl^-$ -ион проводили с помощью  $AgNO_3$ . После промывки осадок сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 4 часов. Далее проводили гидротермальную обработку соосажденных гидроксидов при температурах 250, 300, 350, 400 и 450 °C в течение 2 и 4 часов при давлении около 90 МПа.

Микроструктуру порошкообразных образцов и их элементный состав определяли на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 в комплекте с рентгеновским микронализатором EDAX.

Фазовый состав образцов, параметры элементарных ячеек, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по данным рентгеновской дифрактометрии порошков, полученным на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Съемку дифрактограмм осуществляли с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 80°.

## 3. Результаты и их обсуждение

Химический состав полученных образцов после гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов гадолиния и циркония в пересчете на  $GdO_{1.5}$  и  $ZrO_2$  приведен в табл. 1. Следует отметить, что в образцах наряду с цирконием, гадолинием и кислородом наблюдали незначительное количество хлора. Установлено, что с увеличением концентрации гадолиния количество хлора возрастает, однако во всех исследованных образцах его содержание не превышает 2.7 мол. %.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав образцов системы  $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$  после гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов гадолиния и циркония

Образец	Исходный хим. состав синтезированных образцов *)		Хим. состав по данным элементного анализа **), мол. %	
	$\text{ZrO}_2$	$\text{Gd O}_{1.5}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{GdO}_{1.5}$
1	90.5	9.5	88.8	11.2
2	81.8	18.2	82.3	17.7
3	73.9	26.1	76.4	23.6
4	53.8	46.2	55.4	44.6
5	42.9	57.1	43.5	56.5
6	37.9	62.1	39.4	60.6

Примечание: \*) расчет на основании соотношения Zr:Gd в исходных смесях, взятых для синтеза, \*\*) пересчет на соотношение  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{GdO}_{1.5}$  в образце исходя из данных элементного анализа по содержанию Zr и Gd.

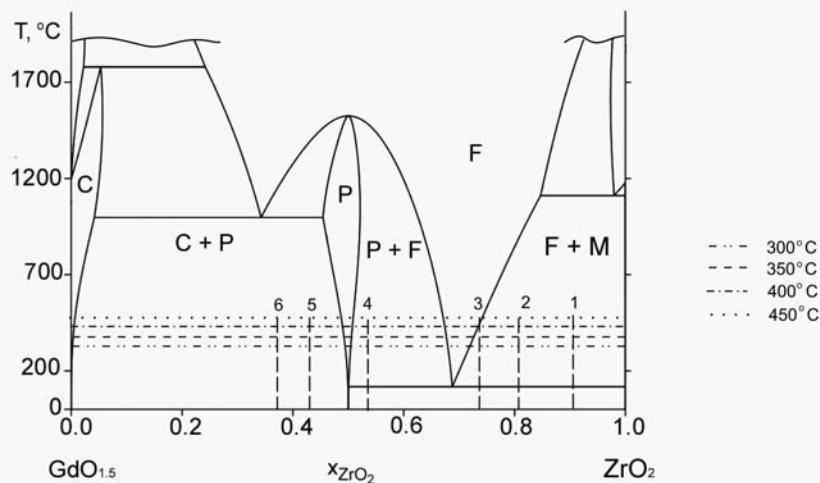


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ . Обозначения фаз: С — твердые растворы на основе кубической модификации  $\text{GdO}_{1.5}$ , Р — упорядоченная фаза  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (структура типа пирохлора), F — твердые растворы на основе кубической модификации  $c\text{-ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  со структурой типа флюорита, М — твердые растворы на основе моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$

Из строения диаграммы состояния системы  $ZrO_2 - GdO_{1.5}$  (рис. 1) [36] следует, что для исследуемых составов (см. табл.) в интервале температур 300–450 °C образцы 1–3 должны быть двухфазными (исключение – образец 3 при 450 °C). В указанных образцах должны присутствовать твердые растворы на основе моноклинной модификации ( $m\text{-}ZrO_2$ ) и кубической модификации  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$  диоксида циркония. В образце 4 должны существовать  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$  и упорядоченная фаза  $Gd_2Zr_2O_7$  со структурой типа пирохлора. В образцах 5, 6 – твердые растворы на основе кубической модификации  $GdO_{1.5}$  и упорядоченной фазы  $Gd_2Zr_2O_7$  типа пирохлора. Вместе с тем, как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 2) для образцов 2–4, содержащих 18, 25 и 45 мол. %  $GdO_{1.5}$  после гидротермальной обработки при 350, 400 и 450 °C в течение 2 и 4 ч, характерно образование твердого раствора на основе  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$ . В образце 1, содержащем ~10 мол.%  $GdO_{1.5}$  после гидротермальной обработки при 450 °C в течение 2 и 4 ч были обнаружены две фазы: твердые растворы на основе моноклинной и кубической модификаций диоксида циркония, что согласуется с фазовой диаграммой (рис. 1).

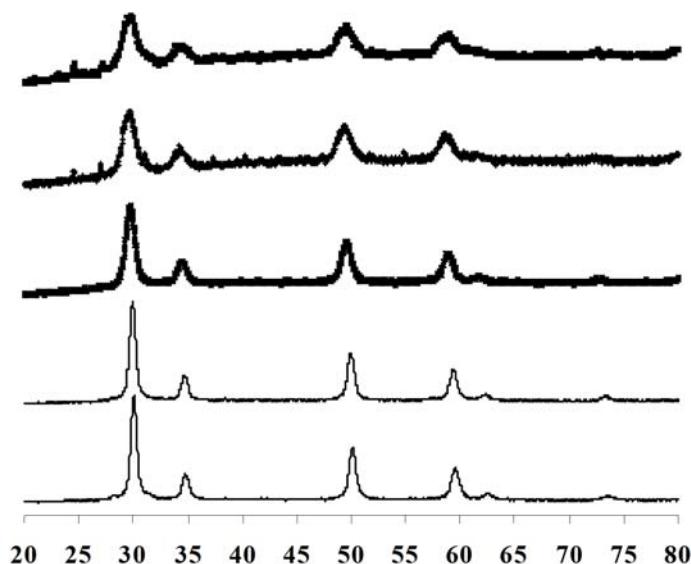
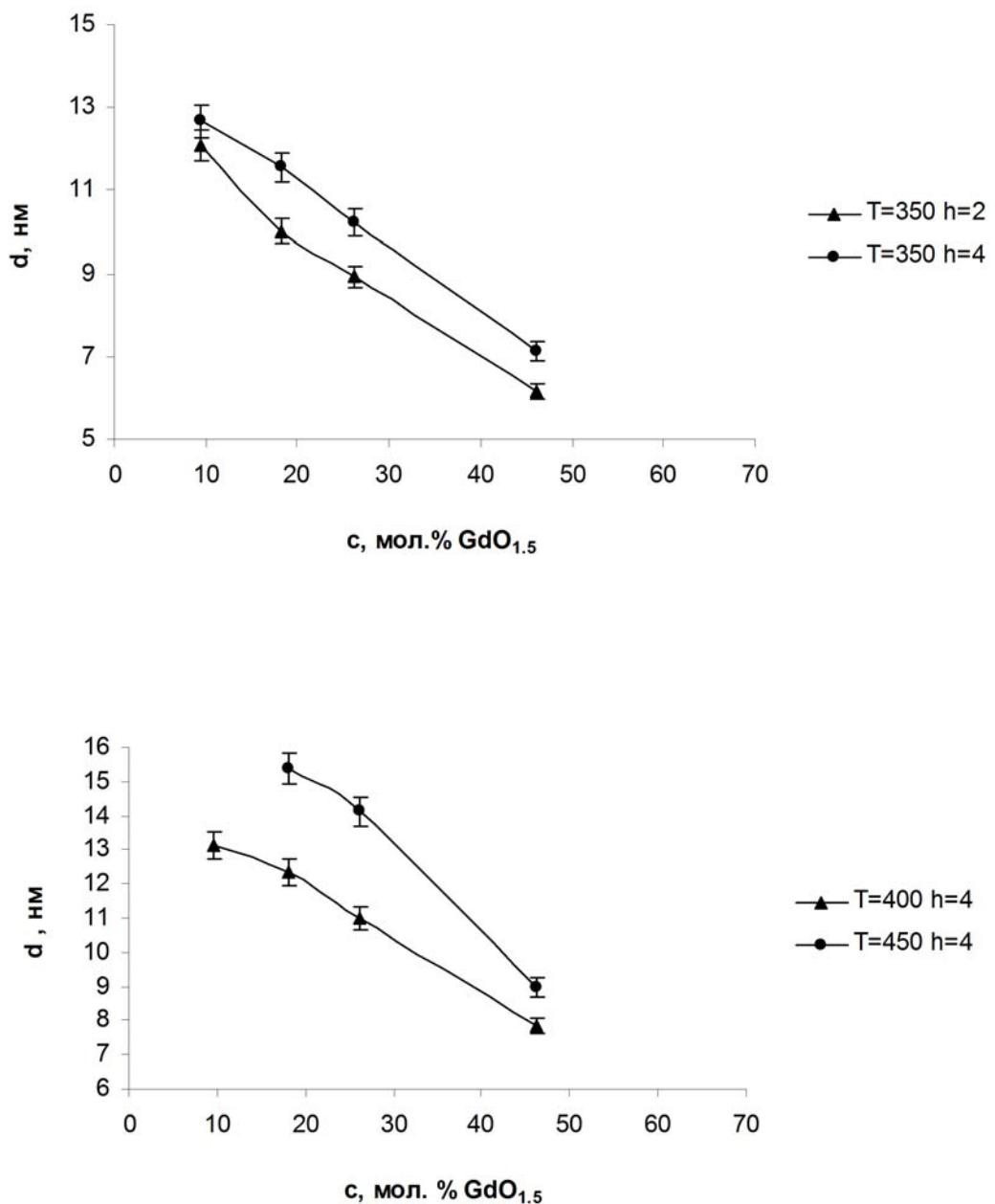


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов 2–6, полученных гидротермальным синтезом при  $T=450^{\circ}\text{C}$ ,  $P \sim 90\text{ MPa}$ ,  $\tau = 4$  ч, номер дифрактограммы соответствует номеру образца.

На рис. 3 а, б представлены зависимости размера ОКР частиц от содержания оксида гадолиния. Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации  $GdO_{1.5}$  размер кристаллитов фазы  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$  уменьшается.

Минимальный размер кристаллитов  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$  наблюдается в образце, содержащем ~45 мол. %  $GdO_{1.5}$ . С ростом содержания  $GdO_{1.5}$  в твердом растворе наблюдается увеличение размера частиц  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$ . Установлено, что для твердых растворов  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$ , содержащих  $\leq 45$  мол. %  $GdO_{1.5}$  увеличение продолжительности гидротермальной обработки с 2 до 4 часов оказывается на росте наночастиц существенно меньше, чем повышение температуры синтеза с 400 °C до 450 °C (рис. 3).

Параметры элементарной ячейки  $c\text{-}ZrO_2(GdO_{1.5})$  растут с увеличением концентрации оксида гадолиния до 45 мол. %  $GdO_{1.5}$  (рис. 4). При больших значениях концентрации

Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов от содержания GdO<sub>1.5</sub>

$\text{GdO}_{1.5}$  в системе параметры элементарной ячейки остаются на одном уровне. Причем, такой характер зависимости параметров элементарной ячейки  $c\text{-ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  от содержания  $\text{GdO}_{1.5}$  в образце характерен для всего диапазона исследованных режимов гидротермального синтеза наночастиц. Объяснением такого поведения зависимости параметров элементарной ячейки от содержания оксида гадолиния в образце может быть влияние перераспределения компонентов между кристаллической автономной фазой и двумерной неавтономной фазой, обладающей аморфным строением [37]. Впервые такое перераспределение компонентов было экспериментально показано и теоретически описано в работах [38, 39] для макро-размерных кристаллических частиц. Впоследствии влияния аморфизированного поверхностного слоя у наночастиц (двумерной неавтономной фазы) на их свойства отмечалось в работах [40-42]. В рассматриваемом случае, по-видимому, имеет место формирование на поверхности наночастиц твердого раствора  $c\text{-ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  двумерной неавтономной фазы, обогащенной оксидом гадолиния, в виде тонкого слоя (рис. 5). С увеличением содержания оксида гадолиния за пределами его растворимости в диоксиде циркония  $\text{GdO}_{1.5}$  будет локализоваться в двумерной неавтономной фазе до тех пор, пока размеры слоя не превысят размер соответствующего критического зародыша, после чего станет термодинамически возможно существование автономной кристаллической фазы на основе оксида гадолиния (рис. 5). Отметим, что подобное блокирование процесса зародышеобразования в наноразмерных системах вследствие пространственных ограничений было зафиксировано и описано в [43-44].

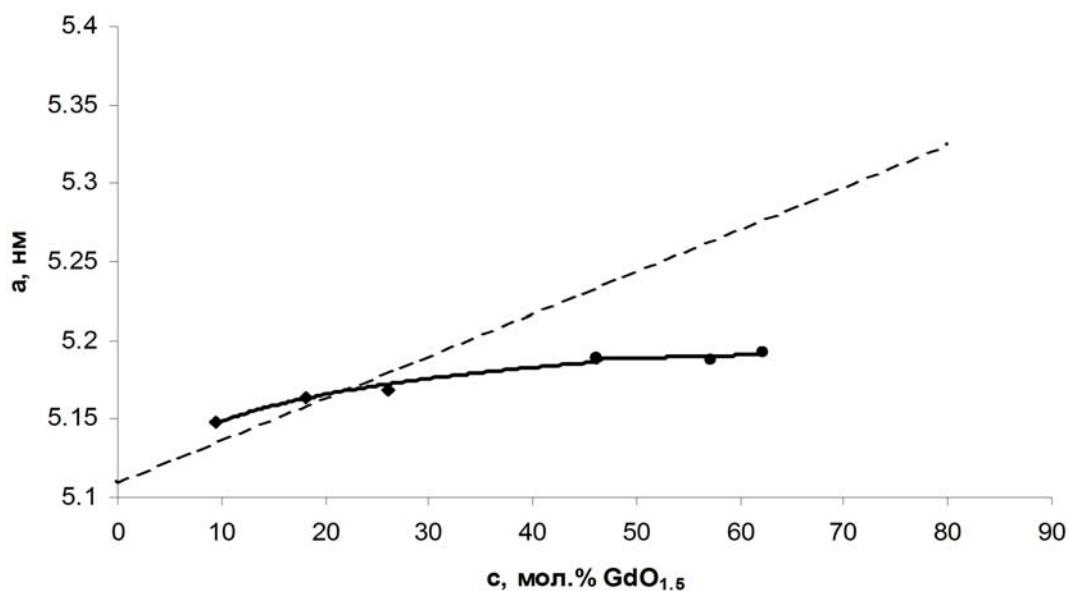
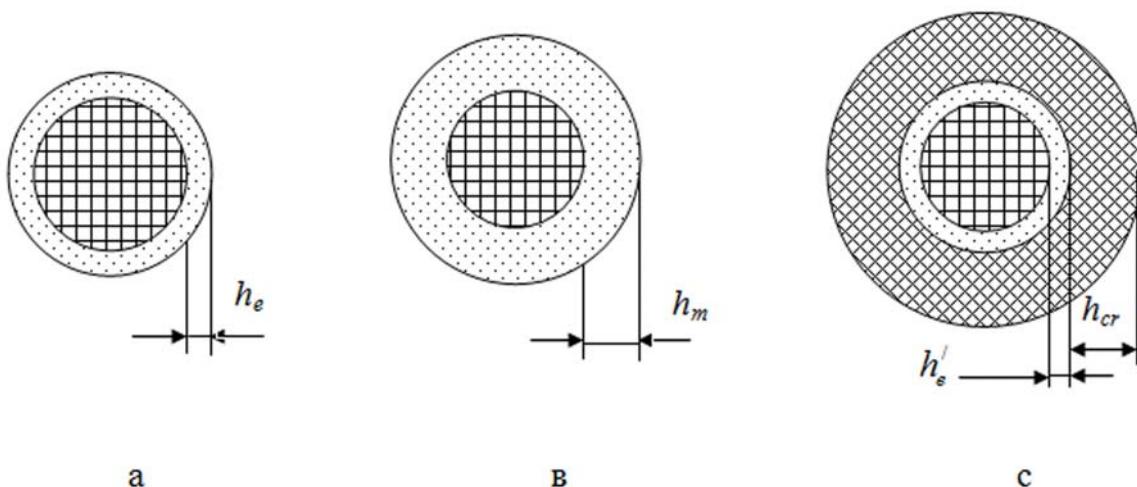


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора  $c\text{-ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  от содержания  $\text{GdO}_{1.5}$

Уменьшение размеров наночастиц  $\text{ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  с ростом содержания  $\text{GdO}_{1.5}$  может быть связано как с термодинамическими причинами – прежде всего, по-видимому, с уменьшением поверхностной энергии наночастиц с увеличением содержания на поверхности оксида гадолиния и, как следствие, уменьшением размеров критического зародыша, так и с кинетическими факторами, основанными на затруднении роста частиц  $c\text{-ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  при гидротермальном синтезе вследствие формирования на их поверхности, обогащенной



- Обозначения:
- нанокристалл на основе *c*-ZrO<sub>2</sub>(GdO<sub>1.5</sub>);
  - двумерная неавтономная фаза, обогащенная GdO<sub>1.5</sub>;
  - новая автономная (кристаллическая) фаза, обогащенная GdO<sub>1.5</sub>.

$h_e$ ,  $h'_e$  – равновесная толщина двумерной неавтономной фазы;

$h_m$  – толщина метастабильной, двумерной неавтономной фазы:

$$h_e < h_m < h'_e + h_{cr};$$

$h_{cr}$  – размер критического зародыша новой фазы, обогащенной GdO<sub>1.5</sub>

Рис. 5. Схематическое представление изменения строения наночастицы в системе ZrO<sub>2</sub>-GdO<sub>1.5</sub> с увеличением содержания GdO<sub>1.5</sub> (слева направо)

GdO<sub>1.5</sub> двумерной неавтономной фазы, блокирующей перенос цирконий содержащей компоненты из гидротермального раствора к наночастице.

#### 4. Заключение

Обнаружено, что в гидротермальных условиях в системе ZrO<sub>2</sub>-GdO<sub>1.5</sub>-H<sub>2</sub>O в области концентраций ZrO<sub>2</sub>:GdO<sub>1.5</sub> = 0.6 – 9.5 при температурах 250–450 °С и давлении около 90 МПа образуются наночастицы на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой. Равновесной для этих условий фазы Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> со структурой типа пирохлора (ZrO<sub>2</sub>:GdO<sub>1.5</sub> = 1) зафиксировано не было. Содержание GdO<sub>1.5</sub> в наночастицах на основе диоксида циркония существенно превышает область концентраций GdO<sub>1.5</sub>, характерную для условий термодинамического равновесия в системе.

Показано, что, полученные качественные и количественные результаты по зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов *c*-ZrO<sub>2</sub>(GdO<sub>1.5</sub>) и размеров соответствующих наночастиц от содержания GdO<sub>1.5</sub> в системе находят объяснение в рамках концепции решающего влияния на состав, строение и свойства наночастиц двумерных неавтономных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-08-90461 Укр\_ф\_a) и Министерства образования и науки (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.516.11.6073).

## Литература

- [1] Андреевская Е.Р., Корниенко О.А. Взаимодействие оксида циркония с оксидом гадолиния при температуре 1500 °C // Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ Огнеупоров имени А.С. Бережного. 2009. № 109. С. 117-125.
- [2] Dutta S., Bhattacharya S., Agraval D.C. Electrical properties of  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  ceramics // Materials Science and Engineering – 2003. B. 100. P. 191-198.
- [3] Rahman M.N., Gross J.R., Dutton R.E. and etc. Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  compositions for potential thermal barrier coating applications // Acta Materialia.— 2006.— V. 54.— P. 1615-1621.
- [4] Mandal B.P., Pandey M., Tyagi A.K.  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlore: Potential host matrix for some constituents of thoria based reactor's waste // Journal of Nuclear Materials – 2010. V. 406. P. 238-243.
- [5] Cao X.Q., Vassen R., Tietz F., Stoever D. New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides // J. Europ. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. P. 247-251.
- [6] Wang Junhu, Otobe Haruyoshi, Nakamura Akio, Masuo Takeda Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the  $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$  system // J. Solid State Chemistry. 2003.- Vol. 176. P. 105-110.
- [7] Leckie R.M., Krämer S., Rühle M., Levi C.G. Thermochemical compatibility between alumina and  $ZrO_{2-}GdO_{3/2}$  thermal barrier coatings // Acta Materialia. 2005. Vol. 53. P. 3281-3292.
- [8] Van Dijk T., De Vries K.J., Burggraaf A.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore  $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$  ( $Ln = Gd, Nd$ ) Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. 1980. Vol. 58 (a). P. 115-125.
- [9] Караполов А.Г., Зоз Е.И., Шляхова Т.М. Структура и свойства огнеупоров на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 3. С. 12-16.
- [10] Karaulov A.G., Zoz E.I. Phase formation in the  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Gd_2O_3$  and  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Yb_2O_3$  systems // Refract. And Ceram. 1999. Vol. 40. P. 479-483.
- [11] Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С. Новый класс функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора // PoC. хим. ж. 2005. Т. 49, N 4. С. 42–53
- [12] Rouanet A. Contribution a l'étude des systemes zirconia-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temp. et Refract. 1971. Vol. 8. P. 161-180.
- [13] Rouanet A., Foex M. Study at High Temperature of Systems formed by Zirconia with Samarium and Gadolinium Sesquioxides // C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. 1968. Vol. 267, № 15. P. 873-876.
- [14] Zinkevich M., Wang Ch., Morales F.M., Rühle M., Aldinger F. Phase equilibria in the  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$  system at 1400-1700 °C // J. of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 398. P. 261-268.
- [15] Scott H.G. On the continuous transition between two structure types in the zirconia-gadolinia system // J. Mater. Sci. 1978. Vol. 13. P. 1592-1593.
- [16] Mogira T., Emura S., Yoshiasa A., Kikkawa S., Kanamaru F., Koto K. X-ray and Raman Study of Coordination States of Fluorite- and Pyrochlore-Type Compounds in the System  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  // Solid State Ionics. 1990. V. 40. P. 357-361.
- [17] Ushakov S. V., Navrotsky A., Tangeman J. A., Helean K. B. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90, № 4. P. 1171-1176.
- [18] Perez M., Jorba Y. Contribution a Letude Des Systems Zircone-Oxides De Terres Rares // Annual Chim. 1962. Vol. 7, № 7-8. P. 2786-2792.
- [19] Leung D.K., Chan C.-J., Ruehle M., Lange F.F. Metastable crystallization, phase partitioning, and grain growth of  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  materials processed from liquid precursors // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1171-1176.
- [20] Katamura J., Seki T., Sakuma T. The cubic-tetragonal phase equilibria in the  $ZrO_2$ - $R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Sm, Nd$ ) systems // J. Phase Equilib. 1995. V. 16. P. 315-319.
- [21] Moriga T., Yoshiasa A., Kanamaru F., Koto K., Yoshimura M., Somiya S. Crystal structure analyses of pyrochlore- and fluorite-type  $Zr_2Gd_2O_7$  and anti-phase domain structure // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 319-328.

- [22] Zinkevich M., Wang Ch., Morales F.M. and etc. Phase equilibria in the  $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$  system at 1400–1700°C // Journal of Alloys and Compounds. 2005. V. 398. P. 261-268.
- [23] Wanga J., Nakamurab A., Takedaa M.. Structural properties of the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system  $x\text{GdO}_{1.5}\text{-(}1-x\text{)}\text{ZrO}_2$  with  $0.18 \leq x \leq 0.62$  // Solid State Ionics. 2003. V. 164. P. 185-191.
- [24] Abbas H.A., Hamad F.F., Mohamad A.K. and etc. Structural Properties of Zirconia Doped with Some Oxides // Diffusion Fundamentals. 2008. V. 8, № 7. P. 1-8.
- [25] Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79, № 10, P. 1731-1753.
- [26] Wang Ch., Zinkevich M., Fabrichnaya O. and etc. Experimental investigation and thermodynamic modeling in the  $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$  system // In Calphad XXXIII Program and Abstracts, 2004. P. 88.
- [27] Patwe S.J., Ambekar B.R., Tyagi A.K. Synthesis, characterization and lattice thermal expansion of some compounds in the system  $\text{Gd}_2\text{Ce}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$  // Journal of Alloys and Compounds, 2005. V. 389. P. 243-246.
- [28] Mandal B.P., Tyagi A.K. Pyrochlores: Potential multifunctional materials // ISSUE. 2010, V. 313, № 3-4. P. 6-13.
- [29] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. 1999. Т. 69, N 8. С. 1265–1269.
- [30] Chen K.I., Chiang S.T., and Tsao H.K. Preparation of Zirconia Nanocrystals from Concentrated Zirconium Aqueous Solutions // Journal of Nanoparticle Research, 2001, V 3, P. 119-126.
- [31] Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А. Исследование матастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе  $\text{ZrO}_2$  // Журнал неорган. химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413-1420.
- [32] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Мурзина С.С., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанокристаллов на основе  $\text{ZrO}_2$  в системе  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, N 11. С. 1657–1651.
- [33] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В. Нанокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония в системе  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1178–1181.
- [34] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Перспективные материалы. 2009, № 1. С. 91-94.
- [35] Тихонов П.А. Фазы переменного состава с контролируемыми электрическими свойствами в системах на основе тугоплавких оксидов: диссертация ... доктора химических наук. СПб. 1999, – 303 с.
- [36] MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory. <http://mtdatasoftware.tech.officelive.com/gdzro.htm>
- [37] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63, N 8. С. 1689–1694.
- [38] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журн. физич. химии. 1987. Т. 61, N 6. С. 1652–1654.
- [39] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов : диссерт. доктора хим. наук // Санкт-Петербургский технол. ин-т. СПб., 1996. – 598 с.
- [40] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов // Неорган. материалы. 1995. Т. 31, N 3. С. 346–350.
- [41] Долгушев Н.В., Гусаров В.В., Малков А.А., Егорова Е.Ю., Щукарев А.В., Малыгин А.А., Суворов С.А. Состав и влияние поверхностного слоя оксида алюминия, обогащенного натрием, на его взаимодействия с парами  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  // Неорган. матер. 1995. Т. 31, N 2. С. 226–229.
- [42] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67, N 12. С.1959–1964.
- [43] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН. 2009. Т. 424. № 5. С. 641–643.
- [44] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокомпозитах // Журнал общей химии. 2010. Т.80. № 3. С. 359-364

## КВАНТОВОЕ КОЛЬЦО С ПРОВОДНИКОМ: МОДЕЛЬ ДВУХЧАСТИЧНОЙ ЗАДАЧИ

Д. А. Еремин<sup>1</sup>, И. Ю. Попов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики

ereminda@mail.ru, popov1955@gmail.com

**PACS 02.30.Tb, 03.65.Nk**

Построены операторы, описывающие поведение двух частиц с  $\delta$ -взаимодействием на прямой и в кольце. С помощью полученных операторов описана двухчастичная модель проводника с квантовым кольцом. Спектр полученного оператора численно исследован на наличие дополнительных точечных уровней. Проведено сравнение результата (при условии малой интенсивности взаимодействия между частицами) с результатом для аналогичной одночастичной задачи.

**Ключевые слова:** уравнение Шредингера, симметрические операторы, теория Крейна, самосопряженные расширения, функция Грина.

### 1. Введение

Современное развитие наноэлектроники делает необходимой задачу теоретического исследования различных квантовых наносистем. В некоторых случаях адекватной моделью таких систем является квантовый граф.

Математическая теория одночастичных задач для квантовых графов достаточно хорошо развита. В то же время, многочастичные задачи рассматривались только для некоторых простых типов систем. Так, например, Ю.Б. Мельников и Б.С. Павлов изучали двухчастичное рассеяние на  $Y$ -образном графе [1], а М. Хармер в работах [2, 3] рассматривал поведение двух частиц с  $\delta$ -взаимодействием на «звездном» графе с  $n$  ребрами. В перечисленных статьях авторы имели дело с соединением структур одинаковой геометрии.

Построение и исследование многочастичных математических моделей является более сложной задачей по сравнению с одночастичными, поскольку размерность конфигурационного пространства многократно возрастает в зависимости от числа частиц. С другой стороны, без учета взаимодействия частиц невозможно эффективно моделировать многие наноустройства, в частности, элементы квантового компьютера.

В данной работе строится математическая модель для двухчастичной задачи в устройстве, состоящем из квантового кольца и проводника. Используем технику теории расширений симметрических операторов. При этом необходимо сначала описать поведение двух взаимодействующих частиц в проводнике и в кольце отдельно.

### 2. Поведение двух взаимодействующих частиц на прямой

Гамильтониан системы двух невзаимодействующих частиц на прямой может быть записан в виде

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right),$$

с пространством состояний  $D(H_0) = H^2(\mathbb{R}^2)$ . Для удобства воспользуемся системой единиц, в которой  $\hbar = 1$ ,  $m = 1$ .

Функция Грина оператора  $H_0$  представима в виде

$$G_0(x, y, x_0, y_0; z) = \frac{1}{\pi} K_0 \left( \sqrt{-2z} \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \right), \quad z \in \mathbb{C} \setminus [0; +\infty), \quad (1)$$

здесь  $K_0$  — функция Макдональда.

Оператор  $H_1$ , описывающий поведение двух взаимодействующих частиц на прямой (взаимодействие считается точечным), формально может быть записан в виде

$$H_1 = H_0 + l\delta(y - x),$$

где  $l$  — интенсивность взаимодействия частиц между собой.

Оператор  $H_1$  строим с помощью техники теории расширений операторов [4], позволяющей математически корректноописывать взаимодействие, сосредоточенное на множестве нулевой меры, в нашем случае — на линии. В последнее время для подобных взаимодействий закрепилось название «липкие» квантовые графы [5]. Они рассматривались многими авторами [6–16].

Рассматриваем сужение  $S$  оператора  $H_0$  на множество функций, равных нулю на диагонали конфигурационного пространства, то есть

$$D(S) = \{\psi \in D(H_0) : \psi(x, x) = 0\}.$$

Оператор  $S$  — симметрический, он описывает две изолированные частицы на прямой. Введем вспомогательное гильбертово пространство  $\mathcal{G}$

$$\mathcal{G} = H^1(\mathbb{R}).$$

**Теорема 1.**  *$\Gamma$ -поле и  $Q$ -функция пары операторов  $(S, H_0)$  действуют по правилу*

$$\begin{aligned} \forall f \in \mathcal{G} \quad \Gamma(z)f &= \int_{\mathbb{R}} G_0(x, y, x_0, x_0; z) f(x_0) dx_0, \\ Q(z)f &= \int_{\mathbb{R}} (G_0(x, x, x_0, x_0; z) - G_0(x, x, x_0, x_0; -1)) f(x_0) dx_0. \end{aligned}$$

*Доказательство.* Проверим последовательно все условия на  $\Gamma$ -поле и  $Q$ -функцию из определения.

Рассмотрим интегральное выражение  $\Gamma(z)f(x)$  и, используя неравенство Шварца, покажем абсолютную сходимость интеграла. При  $x \neq y$  имеем

$$\begin{aligned} &\int_{\mathbb{R}} |G_0(x, y, x_0, x_0; z) f(x_0)| dx_0 \leqslant \\ &\left( \int_{\mathbb{R}} \frac{|G_0(x, y, x_0, x_0; z)|^2}{1 + x_0^2} dx_0 \right)^{1/2} \cdot \left( \int_{\mathbb{R}} (1 + x_0^2) |f(x_0)|^2 dx_0 \right)^{1/2} \leqslant \\ &\leqslant \pi^{1/2} M \cdot \|f\|_{H^1}. \end{aligned}$$

При  $x = y$  функция Грина  $G_0(x, y, x_0, x_0; z)$  имеет логарифмическую особенность при  $x \rightarrow x_0$ . Вычитая сингулярное слагаемое, получаем

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}} |G_0(x, x, x_0, x_0; z) f(x_0)| dx_0 \leqslant \\ & \leqslant \int_{\mathbb{R}} \left| \left( G_0(x, x, x_0, x_0; z) - \frac{1}{\pi} \ln \left( \sqrt{2|z|} |x - x_0| \right) \right) f(x_0) \right| dx_0 + \\ & \quad + \int_{\mathbb{R}} \left| \frac{1}{\pi} \ln \left( \sqrt{2|z|} |x - x_0| \right) f(x_0) \right| dx_0 \leqslant \\ & \leqslant \left( \int_{\mathbb{R}} \frac{\left| G_0(x, x, x_0, x_0; z) - \frac{1}{\pi} \ln \left( \sqrt{2|z|} |x - x_0| \right) \right|^2}{1 + x_0^2} dx_0 \right)^{1/2} \cdot \|f\|_{H^1} + \\ & \quad + \left( \int_{\mathbb{R}} \frac{\ln^2 \left( \sqrt{2|z|} |x - x_0| \right)}{\pi^2 (1 + x_0^2)} dx_0 \right)^{1/2} \cdot \|f\|_{H^1}. \end{aligned}$$

Разбивая область интегрирования в последнем интеграле и производя замену переменной  $t = x - x_0$ , получаем оценку

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}} |G_0(x, x, x_0, x_0; z) f(x_0)| dx_0 \leqslant \\ & \leqslant \left( M + \left( \frac{1}{8\pi^2} (\pi^3 + 32 + (\pi + 4) \ln^2(2|z|)) \right)^{1/2} \right) \cdot \|f\|_{H^1}. \end{aligned}$$

Таким образом, для оператора  $\Gamma(\zeta)$  получаем

$$\begin{aligned} \Gamma(\zeta) f(x) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{im(x-x_0)} e^{in(y-x_0)}}{m^2 + n^2 - 2\zeta} dndm f(x_0) dx_0 = \\ &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{inx} e^{iny}}{m^2 + n^2 - 2\zeta} \widehat{f}(n+m) dndm, \end{aligned}$$

где  $\widehat{f}$  — преобразование Фурье функции  $f$ .

Проводя аналогичные рассуждения для оператора  $R_0(z)$ , мы можем записать

$$\begin{aligned} R_0(z) \Gamma(\zeta) f(x) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}\pi^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{imx} e^{iny}}{m^2 + n^2 - 2z} \times \\ &\times \left[ \iint_{\mathbb{R}^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{i(s-m)x_0} e^{i(t-n)y_0}}{s^2 + t^2 - 2\zeta} \widehat{f}(s+t) ds dt dx_0 dy_0 \right] dm dn \end{aligned}$$

Меняя порядок интегрирования во внутреннем интеграле, получаем

$$\begin{aligned}
 R_0(z)\Gamma(\zeta)f(x) &= \frac{4}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{imx} e^{iny}}{m^2 + n^2 - 2z} \times \\
 &\quad \times \left[ \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{\widehat{f}(s+t)}{s^2 + t^2 - 2\zeta} \delta(s-m, t-n) ds dt \right] dm dn = \\
 &= \frac{4}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{imx} e^{iny}}{m^2 + n^2 - 2z} \cdot \frac{\widehat{f}(m+n)}{m^2 + n^2 - 2\zeta} dm dn
 \end{aligned}$$

Вычисляя значение выражения  $\Gamma(z) - \Gamma(\zeta)$ , находим

$$\begin{aligned}
 \Gamma(z) - \Gamma(\zeta) &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{inx} e^{imy}}{m^2 + n^2 - 2z} \widehat{f}(n+m) dndm - \\
 &\quad - \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{inx} e^{imy}}{n^2 + m^2 - 2\zeta} \widehat{f}(n+m) dndm = \\
 &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{(2z - 2\zeta) e^{inx} e^{imy}}{m^2 + n^2 - 2z} \cdot \frac{\widehat{f}(n+m)}{m^2 + n^2 - 2\zeta} dndm = \\
 &= (z - \zeta) \frac{4}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{inx} e^{imy}}{m^2 + n^2 - 2z} \cdot \frac{\widehat{f}(n+m)}{m^2 + n^2 - 2\zeta} dndm = \\
 &= (z - \zeta) R_0(z)\Gamma(\zeta)f(x)
 \end{aligned}$$

Следовательно,  $\Gamma(z)$  является  $\Gamma$ -полем пары операторов  $(S, H_0)$ .

Справедлива оценка

$$\begin{aligned}
 &\int_{\mathbb{R}} \left| (G_0(x, x, x_0, x_0; z) - G_0(x, x, x_0, x_0; -1)) f(x_0) \right| dx_0 \leqslant \\
 &\leqslant \left( \int_{\mathbb{R}} \frac{|G_0(x, x, x_0, x_0; z) - G_0(x, x, x_0, x_0; -1)|^2}{1 + x_0^2} dx_0 \right)^{1/2} \times \\
 &\quad \times \left( \int_{\mathbb{R}} (1 + x_0^2) |f(x_0)|^2 dx_0 \right)^{1/2} \leqslant \\
 &\leqslant \pi^{1/2} \left| \frac{1}{2\pi^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{(m^2 + n^2 - 2z)(m^2 + n^2 + 1)} dm dn \right| \cdot \|f\|_{H^1} = \\
 &= \frac{1}{2\pi^{1/2}} \left| \frac{\ln(-2z)}{2z - 1} \right| \cdot \|f\|_{H^1}.
 \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
 Q(z)f(x) &= \frac{1}{2\pi^2} \iint_{\mathbb{R}} \iint_{\mathbb{R}^2} \left( \frac{e^{i(m+n)(x-x_0)}}{m^2 + n^2 - 2z} - \frac{e^{i(m+n)(x-x_0)}}{m^2 + n^2 + 1} \right) dm dn f(x_0) dx_0 = \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \left( \frac{e^{i(m+n)x}}{m^2 + n^2 - 2z} - \frac{e^{i(m+n)x}}{m^2 + n^2 + 1} \right) \int_{\mathbb{R}} e^{-i(m+n)x_0} f(x_0) dx_0 dm dn = \\
 &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \left( \frac{e^{i(m+n)x}}{m^2 + n^2 - 2z} - \frac{e^{i(m+n)x}}{m^2 + n^2 + 1} \right) \hat{f}(m+n) dm dn.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Действуя так же, как при выводе формулы для  $R_0(z)\Gamma(\zeta)f(x)$ , получаем для  $\Gamma^*(\zeta)\Gamma(z)$

$$\begin{aligned}
 \Gamma^*(\zeta)\Gamma(z)f(x) &= \frac{4}{(2\pi)^{7/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{im(x-x_0)} e^{in(x-y_0)}}{m^2 + n^2 - 2\zeta^*} dm dn \times \\
 &\quad \times \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{isx_0} e^{ity_0}}{s^2 + t^2 - 2z} \hat{f}(s+t) ds dt dx_0 dy_0 = \\
 &= \frac{4}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{imx} e^{inx}}{m^2 + n^2 - 2\zeta^*} \cdot \frac{\hat{f}(m+n)}{m^2 + n^2 - 2z} dm dn.
 \end{aligned}$$

Используя (2), находим

$$\begin{aligned}
 (Q(z) - Q^*(\zeta)) f(x) &= \\
 &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{(2z - 2\zeta^*) e^{i(m+n)x}}{(m^2 + n^2 - 2z)(m^2 + n^2 - 2\zeta^*)} \hat{f}(m+n) dm dn = \\
 &= (z - \zeta^*) \frac{4}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{i(m+n)x} \hat{f}(m+n)}{(m^2 + n^2 - 2z)(m^2 + n^2 - 2\zeta^*)} dm dn = \\
 &= (z - \zeta^*) \Gamma^*(\zeta)\Gamma(z)f(x).
 \end{aligned}$$

Таким образом, все свойства  $\Gamma$ -поля и  $Q$ -функции проверены. Теорема доказана.  $\square$

Гамильтониан системы — две взаимодействующие частицы на прямой — мы рассматриваем как самосопряженное расширение оператора  $S$ . Обозначим через  $R(z)$ ,  $R_0(z)$  резольвенты  $H_1$  и  $H_0$ , соответственно. Тогда по формуле Крейна получаем

$$R(z) = R_0(z) - \Gamma(z) [Q(z) + A]^{-1} \Gamma^*(\bar{z}), \tag{3}$$

где  $A = \frac{2}{l}$  — параметр, характеризующий самосопряженные расширения оператора  $S$ .

Подействовав на равенство (3) слева прямым преобразованием Фурье, а справа — обратным, можно переписать его в виде

$$\tilde{R}(z) = \tilde{R}_0(z) - \tilde{\Gamma}(z) [\tilde{Q}(z) + A]^{-1} \widetilde{\Gamma^*}(\bar{z}), \tag{3'}$$

здесь

$$\begin{aligned}
 \tilde{R} &= \mathcal{F}_2 R \mathcal{F}_2^{-1}, & \tilde{R}_0 &= \mathcal{F}_2 R_0 \mathcal{F}_2^{-1}, \\
 \tilde{\Gamma} &= \mathcal{F}_2 \Gamma \mathcal{F}_1^{-1}, & \widetilde{\Gamma^*} &= \mathcal{F}_1 \Gamma^* \mathcal{F}_2^{-1}, \\
 \tilde{Q} &= \mathcal{F}_1 Q \mathcal{F}_1^{-1},
 \end{aligned} \tag{4}$$

где  $\mathcal{F}_j$  —  $j$ -мерное преобразование Фурье.

Вычислим действия операторов (4). Используя (1), получаем

$$\begin{aligned} (Q\mathcal{F}_1^{-1}) \hat{f}(p) &= \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{\pi} K_0(\sqrt{-2z}|x - x_0|) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \hat{f}(p) e^{\imath px_0} dp dx_0 = \\ &= \frac{2}{(2\pi)^{5/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \hat{f}(p) \iint_{\mathbb{R}^2} e^{\imath(m+n)x} \frac{e^{\imath(p-(m+n))x_0}}{m^2 + n^2 - 2z} dm dndx_0 dp. \end{aligned}$$

Тогда

$$\tilde{Q}\hat{f}(p) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \hat{f}(q) \frac{e^{\imath qx}}{\sqrt{q^2 - 4z}} dq e^{-\imath px} dx = \frac{1}{\sqrt{p^2 - 4z}} \hat{f}(p).$$

Получаем, что оператор  $(\tilde{Q}(z) + A)$  является оператором умножения, следовательно, обратный оператор  $[\tilde{Q}(z) + A]^{-1}$  действует по правилу

$$[\tilde{Q}(z) + A]^{-1} \hat{f}(p) = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{p^2 - 4z}} + \frac{2}{l}} \hat{f}(p) = \frac{l\sqrt{p^2 - 4z}}{l + 2\sqrt{p^2 - 4z}} \hat{f}(p).$$

Аналогично вычисляем действие оператора  $\tilde{\Gamma}$ .

$$\begin{aligned} \Gamma\mathcal{F}_1^{-1}\hat{f}(p) &= \frac{2}{(2\pi)^{5/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \hat{f}(p) \iint_{\mathbb{R}^2} e^{\imath mx} e^{\imath ny} \frac{e^{\imath(p-(m+n))x_0}}{m^2 + n^2 - 2z} dm dndx_0 dp = \\ &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \hat{f}(p) \frac{e^{\imath\frac{p+t}{2}x} e^{\imath\frac{p-t}{2}y}}{p^2 + t^2 - 4z} dt dp. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}\hat{f}(p) &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \iint_{\mathbb{R}^2} \hat{f}(n) \frac{e^{\imath\frac{n+t}{2}x} e^{\imath\frac{n-t}{2}y}}{n^2 + t^2 - 4z} dt dn e^{-\imath px} e^{-\imath qx} dx dy = \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{p^2 + q^2 - 2z} \hat{f}(p + q). \end{aligned}$$

Подобным же образом находим действие оператора  $\tilde{\Gamma}^*$ .

$$\begin{aligned} \Gamma^*\mathcal{F}_2^{-1}\hat{f}(p, q) &= \frac{1}{\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{\hat{f}(p, q) e^{\imath(m+n)x}}{m^2 + n^2 - 2z} \times \\ &\quad \times \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{\imath(p-m)x_0} e^{\imath(q-n)y_0}}{(2\pi)^2} dm dndx_0 dy_0 dp dq = \\ &= \frac{1}{\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \hat{f}(p, q) \frac{e^{\imath(p+q)x}}{p^2 + q^2 - 2z} dp dq. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\widetilde{\Gamma^*} \widehat{f}(p, q) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \widehat{f}(m, n) \frac{e^{i(m+n)x}}{m^2 + n^2 - 2z} dm dn e^{-ipx} dx = \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_{\mathbb{R}} \widehat{f}\left(\frac{p+t}{2}, \frac{p-t}{2}\right) \frac{1}{p^2 + t^2 - 4z} dt.\end{aligned}$$

Оператора  $\widetilde{R}_0$  действует по правилу.

$$\begin{aligned}R_0 \mathcal{F}_2^{-1} \widehat{f}(p, q) &= \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{\pi} K_0(\sqrt{-2z} \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}) \times \\ &\times \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \widehat{f}(p, q) e^{ipx_0} e^{iqy_0} dp dq dx_0 dy_0 = \frac{1}{\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \widehat{f}(p, q) \frac{e^{ipx} e^{iqy}}{p^2 + q^2 - 2z} dp dq. \\ \widetilde{R}_0 \widehat{f}(p, q) &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \widehat{f}(m, n) \frac{e^{imx} e^{inu}}{m^2 + n^2 - 2z} dm dn e^{-ipx} e^{-iqy} dx dy = \\ &= \frac{2}{p^2 + q^2 - 2z} \widehat{f}(p, q).\end{aligned}$$

Подставляя полученные выражения для совокупности операторов (4) в формулу (3'), находим действие оператора  $\widetilde{R}$ .

$$\begin{aligned}\widetilde{R} \widehat{f}(p, q) &= \frac{2}{p^2 + q^2 - 2z} \widehat{f}(p, q) - \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{p^2 + q^2 - 2z} \cdot \frac{l \sqrt{p^2 - 4z}}{l + 2 \sqrt{p^2 - 4z}} \times \\ &\times \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{(p+q)^2 + t^2 - 4z} \widehat{f}\left(\frac{p+q+t}{2}, \frac{p+q-t}{2}\right) dt.\end{aligned}$$

Теперь мы можем найти резольвенту  $R$  оператора  $H_1$ . Получаем

$$\begin{aligned}Rf(x, y) &= \mathcal{F}_2^{-1} \widetilde{R} \mathcal{F}_2 f(x, y) = \mathcal{F}_2^{-1} \widetilde{R} \widehat{f}(p, q) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \left( \frac{2}{p^2 + q^2 - 2z} \widehat{f}(p, q) - \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{p^2 + q^2 - 2z} \cdot \frac{l \sqrt{(p+q)^2 - 4z}}{l + 2 \sqrt{(p+q)^2 - 4z}} \times \right. \\ &\times \left. \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{(p+q)^2 + t^2 - 4z} \widehat{f}\left(\frac{p+q+t}{2}, \frac{p+q-t}{2}\right) dt \right) e^{ipx} e^{iqy} dp dq = \\ &= \iint_{\mathbb{R}^2} f(x_0, y_0) \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{2\pi^2} \frac{e^{ip(x-x_0)} e^{iq(y-y_0)}}{p^2 + q^2 - 2z} dp dq dx_0 dy_0 - \\ &- \iint_{\mathbb{R}^2} f(x_0, y_0) \frac{1}{2\pi^3} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{ipx} e^{iqy}}{p^2 + q^2 - 2z} \cdot \frac{l \sqrt{(p+q)^2 - 4z}}{l + 2 \sqrt{(p+q)^2 - 4z}} e^{-i\frac{p+q}{2}(x_0+y_0)} \times \\ &\times \frac{\pi}{\sqrt{(p+q)^2 - 4z}} e^{-\frac{|y_0-x_0|}{2} \sqrt{(p+q)^2 - 4z}} dp dq dx_0 dy_0.\end{aligned}$$

Учитывая (1), имеем

$$\begin{aligned}
 Rf(x, y) &= \iint_{\mathbb{R}^2} G_0(x, y, x_0, y_0; z) f(x_0, y_0) dx_0 dy_0 - \\
 &- \iint_{\mathbb{R}^2} f(x_0, y_0) \frac{1}{2\pi^2} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{e^{i\frac{s+t}{2}x} e^{i\frac{s-t}{2}y}}{s^2 + t^2 - 4z} \cdot \frac{l}{l + 2\sqrt{s^2 - 4z}} e^{-i\frac{s}{2}(x_0 + y_0)} \times \\
 &\quad \times e^{-\frac{|y_0 - x_0|}{2}\sqrt{s^2 - 4z}} ds dt dx_0 dy_0 = \\
 &= \iint_{\mathbb{R}^2} G_0(x, y, x_0, y_0; z) f(x_0, y_0) dx_0 dy_0 - \\
 &- \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{2\pi} f(x_0, y_0) \int_{\mathbb{R}} \frac{le^{i\frac{s}{2}(x+y-(x_0+y_0))}}{(l + 2\sqrt{s^2 - 4z})\sqrt{s^2 - 4z}} e^{-\frac{|x-y|+|x_0-y_0|}{2}\sqrt{s^2 - 4z}} ds dx_0 dy_0.
 \end{aligned}$$

Таким образом, функция Грина  $G_1(x, y, x_0, y_0; z)$  оператора  $H_1$ , описывающего поведение двух взаимодействующих частиц на прямой, имеет вид

$$\begin{aligned}
 G_1(x, y, x_0, y_0; z) &= \frac{1}{\pi} K_0 \left( \sqrt{-2z} \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \right) - \\
 &- \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{le^{i\frac{s}{2}(x+y-(x_0+y_0))}}{(l + 2\sqrt{s^2 - 4z})\sqrt{s^2 - 4z}} e^{-\frac{|x-y|+|x_0-y_0|}{2}\sqrt{s^2 - 4z}} ds, \quad z \in \mathbb{C} \setminus [0; +\infty).
 \end{aligned} \tag{5}$$

### 3. Поведение двух взаимодействующих частиц в кольце

Аналогично случаю на прямой, строим гамильтониан  $H_r$ , описывающий поведение двух взаимодействующих частиц в кольце (на окружности радиуса  $\rho$ ). Для этого рассматриваем гамильтониан  $H_{r,0}$ , описывающий поведение двух невзаимодействующих частиц в кольце. Он имеет следующий вид

$$H_{r,0} = -\frac{1}{2\rho^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \right),$$

где  $\rho$  — радиус кольца, с пространством состояний

$$D(H_{r,0}) = \left\{ \psi \in H^2(\mathbb{T}^2) : \psi|_{\varphi_j=-\pi} = \psi|_{\varphi_j=\pi}, \frac{\partial \psi}{\partial \varphi_j} \Big|_{\varphi_j=-\pi} = \frac{\partial \psi}{\partial \varphi_j} \Big|_{\varphi_j=\pi} \right\},$$

здесь  $\mathbb{T} = [-\pi, \pi]$ .

Функцию Грина имеем в виде

$$G_0(\varphi_1, \varphi_2, \varphi'_1, \varphi'_2; z) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n,m} \frac{e^{im(\varphi_1 - \varphi'_1)} e^{in(\varphi_2 - \varphi'_2)}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2}. \tag{6}$$

Оператор  $H_r$ , описывающий поведение двух взаимодействующих частиц в кольце, формально может быть записан в виде

$$H_r = H_{r,0} + l\delta(\rho(\varphi_2 - \varphi_1)).$$

Построение оператора  $H_r$  производим с помощью техники «сужения — расширения» симметрических операторов, поэтому рассматриваем сужение  $S$  оператора  $H_{r,0}$  на множество функций, обращающихся в нуль на диагонали конфигурационного пространства, то

есть

$$D(S) = \{\psi \in D(H_{r,0}) : \psi(\varphi, \varphi) = 0, \varphi \in T\}.$$

Пусть  $\mathcal{G}'$  — гильбертово пространство

$$\mathcal{G}' = H^1(T),$$

тогда справедлива теорема.

**Теорема 2.**  $\Gamma$ -поле и  $Q$ -функция операторов  $(S, H_{r,0})$ , действуют по правилу

$$\begin{aligned} \forall f \in \mathcal{G}' \quad \Gamma(z)f &= \int_T G_0(\varphi_1, \varphi_2, \varphi', \varphi'; z) f(\varphi') \rho d\varphi', \\ Q(z)f &= \int_T (G_0(\varphi, \varphi, \varphi', \varphi'; z) - G_0(\varphi, \varphi, \varphi', \varphi'; -1)) f(\varphi') \rho d\varphi'. \end{aligned}$$

Гамильтониан системы — две взаимодействующие частицы в кольце — мы рассматриваем как самосопряженное расширение оператора  $S$ . Обозначим через  $R(z)$ ,  $R_{r,0}(z)$  решельвенты  $H_r$  и  $H_{r,0}$ , соответственно, тогда мы можем снова записать формулу Крейна (3) и ее же в преобразованном виде (3'), только здесь  $\mathcal{F}_j$  —  $j$ -мерное дискретное преобразование Фурье на отрезке.

Найдем соответствующие операторы (4).

$$\begin{aligned} (Q\mathcal{F}_1^{-1}) \widehat{f}(p) &= \int_T \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n,m} \frac{e^{i(n+m)\varphi} e^{-i(n+m)\varphi'}}{n^2 + m^2 - 2z\rho^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_p \widehat{f}(p) e^{ip\varphi'} \rho d\varphi' = \\ &= \frac{2\rho}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{n,m} e^{i(m+n)\varphi} \frac{1}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \widehat{f}(m+n). \\ \widetilde{Q}\widehat{f}(p) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_T \frac{2\rho}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{n,m} \frac{e^{i(m+n)\varphi}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \widehat{f}(m+n) e^{-ip\varphi} d\varphi = \\ &= \frac{\rho}{2\pi} \widehat{f}(p) \sum_n \frac{1}{(n - \frac{p}{2})^2 + \frac{p^2}{4} - z\rho^2}. \end{aligned}$$

Используя формулы 5.1.25.4 и 5.1.26.1 из [17], находим

$$\widetilde{Q}\widehat{f}(p) = \frac{\rho \widehat{f}(p)}{\sqrt{p^2 - 4z\rho^2}} \begin{cases} \operatorname{cth}(\pi\sqrt{p^2 - 4z\rho^2}/2), & p = 2m, m \in \mathbb{Z}, \\ \operatorname{th}(\pi\sqrt{p^2 - 4z\rho^2}/2), & p = 2m + 1, m \in \mathbb{Z}. \end{cases}$$

Получаем, что оператор  $(\widetilde{Q}(z) + \widetilde{A})$  является оператором умножения, следовательно обратный оператор  $[\widetilde{Q}(z) + \widetilde{A}]^{-1}$  действует по правилу

$$[\widetilde{Q}(z) + \widetilde{A}]^{-1} \widehat{f}(p) = \frac{1}{a_p(z) + \frac{2\rho}{l}} \widehat{f}(p) = \frac{l}{la_p(z) + 2\rho} \widehat{f}(p),$$

где

$$a_p(z) = \frac{\rho}{\sqrt{p^2 - 4z\rho^2}} \begin{cases} \operatorname{cth}(\pi\sqrt{p^2 - 4z\rho^2}/2), & p = 2m, m \in \mathbb{Z}, \\ \operatorname{th}(\pi\sqrt{p^2 - 4z\rho^2}/2), & p = 2m + 1, m \in \mathbb{Z}. \end{cases}$$

Вычисляем действие оператора  $\tilde{\Gamma}$ .

$$\begin{aligned}\Gamma \mathcal{F}_1^{-1} \hat{f}(p) &= \int_{\mathbb{T}} \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n,m} \frac{e^{im(\varphi_1 - \varphi')}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_p \hat{f}(p) e^{ip\varphi'} \rho d\varphi' = \\ &= \frac{2\rho}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{n,m} \frac{e^{im\varphi_1} e^{in\varphi_2}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \hat{f}(m+n). \\ \tilde{\Gamma} \hat{f}(p) &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{T}^2} \frac{2\rho}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{n,m} \frac{e^{im\varphi_1} e^{in\varphi_2} \hat{f}(m+n)}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} e^{-ip\varphi_1} e^{-iq\varphi_2} d\varphi_1 d\varphi_2 = \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \frac{\rho}{p^2 + q^2 - 2z\rho^2} \hat{f}(p+q).\end{aligned}$$

Находим действие оператора  $\widetilde{\Gamma}^*$ .

$$\begin{aligned}\Gamma^* \mathcal{F}_2^{-1} \hat{f}(p, q) &= \iint_{\mathbb{T}^2} \frac{1}{4\pi^3} \sum_{n,m} \frac{e^{im(\varphi-\varphi_1)} e^{in(\varphi-\varphi_2)}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \sum_{p,q} \hat{f}(p, q) e^{ip\varphi_1} e^{iq\varphi_2} \rho^2 d\varphi_1 d\varphi_2 = \\ &= \frac{\rho^2}{\pi} \sum_{n,m} \frac{e^{i(m+n)\varphi}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \hat{f}(m, n). \\ \widetilde{\Gamma}^* \hat{f}(p, q) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{\mathbb{T}} \frac{\rho^2}{\pi} \sum_{n,m} \frac{e^{i(m+n)\varphi}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} \hat{f}(m, n) e^{-ipx} dx = \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_m \frac{\rho^2}{m^2 + (p-m)^2 - 2z\rho^2} \hat{f}(m, p-m) =\end{aligned}$$

Таким образом, оператор  $\widetilde{\Gamma} \left[ \widetilde{Q} + \widetilde{A} \right]^{-1} \widetilde{\Gamma}^*$  действует по правилу

$$\begin{aligned}\widetilde{\Gamma} \left[ \widetilde{Q} + \widetilde{A} \right]^{-1} \widetilde{\Gamma}^* \hat{f}(p, q) &= \frac{2}{\pi} \cdot \frac{l\rho^3}{p^2 + q^2 - 2z\rho^2} \cdot \frac{1}{la_{p+q} + 2\rho} \times \\ &\quad \sum_m \frac{\hat{f}(m, p+q-m)}{m^2 + (p+q-m)^2 - 2z\rho^2}.\end{aligned}$$

Отсюда находим, что оператор  $\Gamma [Q + A]^{-1} \Gamma^*$  действует по правилу

$$\begin{aligned}\Gamma [Q + A]^{-1} \Gamma^* f(\varphi_1, \varphi_2) &= \mathcal{F}_2^{-1} \widetilde{\Gamma} \left[ \widetilde{Q} + \widetilde{A} \right]^{-1} \widetilde{\Gamma}^* \mathcal{F}_2 f(\varphi_1, \varphi_2) = \\ &= \iint_{\mathbb{T}^2} \frac{1}{\pi^3} \sum_{s,t} \frac{k\rho}{s^2 + t^2 - 4z\rho^2} \cdot \frac{1}{ka_s + 2\rho} e^{is\frac{s+t}{2}\varphi_1} e^{it\frac{s-t}{2}\varphi_2} \times \\ &\quad \times \sum_m \frac{e^{i(\varphi'_2 - \varphi'_1)m} e^{is\varphi'_2}}{m^2 + (s-m)^2 - 2z\rho^2} f(\varphi'_1, \varphi'_2) \rho^2 d\varphi'_1 d\varphi'_2 =\end{aligned}$$

Подставляя полученные выражения в формулу (3), находим резольвенту  $R$  оператора  $H_r$ .

$$\begin{aligned} Rf(\varphi_1, \varphi_2) &= \iint_{\mathbb{T}^2} G_0(\varphi_1, \varphi_2, \varphi'_1, \varphi'_2; z) f(\varphi'_1, \varphi'_2) \rho^2 d\varphi'_1 d\varphi'_2 - \\ &- \iint_{\mathbb{T}^2} \frac{1}{\pi^3} \sum_{s,t} \frac{l\rho}{s^2 + t^2 - 4z\rho^2} \cdot \frac{1}{la_s + 2\rho} e^{is\frac{s+t}{2}\varphi_1} e^{it\frac{s-t}{2}\varphi_2} \times \\ &\times \sum_m \frac{e^{i(\varphi'_2 - \varphi'_1)m} e^{is\varphi'_2}}{m^2 + (s-m)^2 - 2z\rho^2} f(\varphi'_1, \varphi'_2) \rho^2 d\varphi'_1 d\varphi'_2. \end{aligned}$$

Таким образом, функция Грина  $G_r(\varphi_1, \varphi_2, \varphi'_1, \varphi'_2; z)$  оператора  $H_r$ , описывающего поведение двух взаимодействующих частиц в кольце, имеет вид

$$\begin{aligned} G_r(\varphi_1, \varphi_2, \varphi'_1, \varphi'_2; z) &= \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n,m} \frac{e^{in(\varphi_1 - \varphi'_1)} e^{in(\varphi_2 - \varphi'_2)}}{m^2 + n^2 - 2z\rho^2} - \\ &- \frac{1}{\pi^3} \sum_{s,t} \frac{l\rho}{s^2 + t^2 - 4z\rho^2} \cdot \frac{1}{la_s + 2\rho} e^{is\frac{s+t}{2}\varphi_1} e^{it\frac{s-t}{2}\varphi_2} \times \\ &\times \sum_m \frac{e^{i(\varphi'_2 - \varphi'_1)m} e^{is\varphi'_2}}{m^2 + (s-m)^2 - 2z\rho^2} z \in \mathbb{C} \setminus [0; +\infty). \end{aligned} \quad (7)$$

#### 4. Двухчастичная модель квантового кольца с проводником

Введем два вспомогательных оператора

$$\begin{aligned} H_2 &= -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad D(H_2) = \{ \psi \in H^2(\mathbb{R} \times \mathbb{T}) \}, \\ H_3 &= -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right), \quad D(H_3) = \{ \psi \in H^2(\mathbb{T} \times \mathbb{R}) \}, \end{aligned}$$

описывающих поведение одной из частиц в кольце, а другой — в проводнике.

Конфигурационными пространствами для данных операторов будут цилиндры. С помощью данных цилиндров будем осуществлять склейку плоскости и тора — конфигурационных пространств для двухчастичных задач на прямой и в кольце, соответственно.

Функции Грина операторов  $H_2$  и  $H_3$  вычисляются аналогично функциям Грина на плоскости (1) и на торе (6) и имеет вид

$$G_{2,3}(x, \varphi, x', \varphi'; z) = \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_{\mathbb{R}} \sum_m \frac{e^{in(x-x')} e^{im(\varphi-\varphi')}}{n^2 + \frac{m^2}{\rho^2} - 2z} dn. \quad (8)$$

Будем рассматривать систему, состоящую из квантового кольца и проводника. Схематически такая система изображена на рис. 1.

Пока контакт разомкнут, гамильтониан системы представляет собой прямую сумму

$$H_0 = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus H_r.$$

Включение контактов будем моделировать с помощью процедуры «сужение — расширение». С этой целью рассмотрим сужение

$$S = S_1 \oplus S_2 \oplus S_3 \oplus S_r,$$

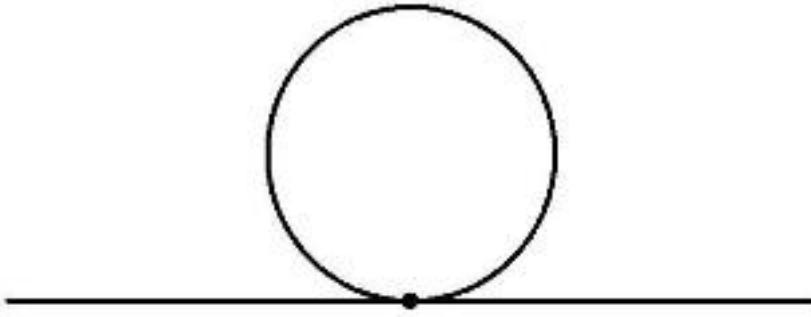


Рис. 1. Схематическое изображение системы

где

$$\begin{aligned} D(S_1) &= \{\psi \in D(H_1) : \psi(0, x) = 0, \psi(x, 0) = 0\}, \\ D(S_2) &= \{\psi \in D(H_2) : \psi(0, \varphi) = 0, \psi(x, 0) = 0\}, \\ D(S_3) &= \{\psi \in D(H_3) : \psi(\varphi, 0) = 0, \psi(0, x) = 0\}, \\ D(S_4) &= \{\psi \in D(H_4) : \psi(\varphi, 0) = 0, \psi(0, \varphi) = 0\}. \end{aligned}$$

Оператор  $S$  — симметрический, он описывает две частицы в системе изолированных кольца и канала, имеющих проколы в точках  $x = 0$  (в канале) и  $\varphi = 0$  (в кольце). Гамильтониан устройства с включенным контактом следует искать среди самосопряженных расширений полученного оператора, поэтому воспользуемся формулой Крейна. Введем для этого дефектные пространства

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_1 &= H^1(\mathbb{R}) \times H^1(\mathbb{R}), \\ \mathcal{G}_2 &= H^1(\mathbb{R}) \times L^1(\mathbb{T}), \\ \mathcal{G}_3 &= H^1(\mathbb{T}) \times H^1(\mathbb{R}), \\ \mathcal{G}_r &= H^1(\mathbb{T}) \times H^1(\mathbb{T}). \end{aligned}$$

Тогда отображение

$$\Gamma_1(z) : \mathcal{G}_1 \rightarrow L^2(\mathbb{R}),$$

определенное путем

$$\forall \xi = (\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{G}_1 \quad \Gamma_1(z)\xi = \begin{pmatrix} \Gamma_1^1(z) & \Gamma_1^2(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \Gamma_1^1(z)\xi_1 + \Gamma_1^2(z)\xi_2,$$

где через  $\Gamma_1^1(z)$  и  $\Gamma_1^2(z)$  мы обозначили

$$\begin{aligned} \Gamma_1^1(z)f(x, y) &= \int_{\mathbb{R}} G_1(x, y, x', 0; z)f(x')dx', \\ \Gamma_1^2(z)f(x, y) &= \int_{\mathbb{R}} G_1(x, y, 0, y'; z)f(y')dy', \end{aligned}$$

представляет собой  $\Gamma$ -функцию Крейна пары операторов  $(S_1, H_1)$ . Соответствующая этой паре  $Q$ -функция Крейна задается оператором

$$Q_1(z)\xi = \begin{pmatrix} Q_1^{11}(z) & Q_1^{12}(z) \\ Q_1^{21}(z) & Q_1^{22}(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix},$$

где

$$Q_1^{11}(z)f(x) = \int_{\mathbb{R}} G_1(x, 0, x', 0; z)f(x')dx',$$

$$Q_1^{12}(z)f(x) = \int_{\mathbb{R}} G_1(x, 0, 0, x'; z)f(x')dx',$$

$$Q_1^{21}(z)f(x) = \int_{\mathbb{R}} G_1(0, x, x', 0; z)f(x')dx',$$

$$Q_1^{22}(z)f(x) = \int_{\mathbb{R}} G_1(0, x, 0, x'; z)f(x')dx'.$$

Через  $\Gamma_2(z)$  и  $Q_2(z)$  обозначим  $\Gamma$ -функцию и  $Q$ -функцию Крейна пары операторов  $(S_2, H_2)$ :

$$\forall \xi = (\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{G}_2 \quad \Gamma_2(z)\xi = \begin{pmatrix} \Gamma_2^1(z) & \Gamma_2^2(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \Gamma_2^1(z)\xi_1 + \Gamma_2^2(z)\xi_2,$$

здесь

$$\Gamma_2^1(z)f(x, \varphi) = \int_{\mathbb{R}} G_2(x, \varphi, x', 0; z)f(x')dx',$$

$$\Gamma_2^2(z)f(x, \varphi) = \int_T G_2(x, \varphi, 0, \varphi'; z)f(\varphi')\rho d\varphi'.$$

$$Q_2(z)\xi = \begin{pmatrix} Q_2^{11}(z) & Q_2^{12}(z) \\ Q_2^{21}(z) & Q_2^{22}(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix},$$

где

$$Q_2^{11}(z)f(x) = \int_{\mathbb{R}} G_1(x, 0, x', 0; z)f(x')dx',$$

$$Q_2^{12}(z)f(x) = \int_T G_1(x, 0, 0, \varphi'; z)f(\varphi')\rho d\varphi',$$

$$Q_2^{21}(z)f(\varphi) = \int_{\mathbb{R}} G_1(0, \varphi, x', 0; z)f(x')dx',$$

$$Q_2^{22}(z)f(\varphi) = \int_T G_1(0, \varphi, 0, \varphi'; z)f(\varphi')\rho d\varphi'.$$

Для пары операторов  $(S_3, H_3)$  имеем

$$\forall \xi = (\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{G}_3 \quad \Gamma_3(z)\xi = \begin{pmatrix} \Gamma_3^1(z) & \Gamma_3^2(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \Gamma_3^1(z)\xi_1 + \Gamma_3^2(z)\xi_2,$$

здесь

$$\Gamma_3^1(z)f(\varphi, x) = \Gamma_2^2(z)f(x, \varphi), \quad \Gamma_3^2(z)f(\varphi, x) = \Gamma_2^1(z)f(x, \varphi).$$

$$Q_3(z)\xi = \begin{pmatrix} Q_2^{22}(z) & Q_2^{21}(z) \\ Q_2^{12}(z) & Q_2^{11}(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix}.$$

Для  $\Gamma_r(z)$  и  $Q_r(z)$  получаем следующие выражения

$$\forall \xi = (\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{G}_r \quad \Gamma_r(z)\xi = \begin{pmatrix} \Gamma_r^1(z) & \Gamma_r^2(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \Gamma_r^1(z)\xi_1 + \Gamma_r^2(z)\xi_2,$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_r^1(z)f(\varphi_1, \varphi_2) &= \int_T G_r(\varphi_1, \varphi_2, \varphi', 0; z)f(\varphi')\rho d\varphi', \\ \Gamma_r^2(z)f(\varphi_1, \varphi_2) &= \int_T G_r(\varphi_1, \varphi_2, 0, \varphi'; z)f(\varphi')\rho d\varphi'. \end{aligned}$$

$$Q_r(z)\xi = \begin{pmatrix} Q_r^{11}(z) & Q_r^{12}(z) \\ Q_r^{21}(z) & Q_r^{22}(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix},$$

где

$$\begin{aligned} Q_r^{11}(z)f(\varphi) &= \int_T G_r(\varphi, 0, \varphi', 0; z)f(\varphi')\rho d\varphi', \\ Q_r^{12}(z)f(\varphi) &= \int_T G_r(\varphi, 0, 0, \varphi'; z)f(\varphi')\rho d\varphi', \\ Q_r^{21}(z)f(\varphi) &= \int_T G_r(0, \varphi, \varphi', 0; z)f(\varphi')\rho d\varphi', \\ Q_r^{22}(z)f(\varphi) &= \int_T G_r(0, \varphi, 0, \varphi'; z)f(\varphi')\rho d\varphi'. \end{aligned}$$

Для пары операторов  $(S, H)$  Г-функция и  $Q$ -функция Крейна задаются прямыми суммами

$$\begin{aligned} \Gamma(z) &= \Gamma_1(z) \oplus \Gamma_2(z) \oplus \Gamma_3(z) \oplus \Gamma_r(z), \\ Q(z) &= Q_1(z) \oplus Q_2(z) \oplus Q_3(z) \oplus Q_r(z). \end{aligned}$$

Как упоминалось выше, гамильтониан системы — кольцо с двумя присоединенными каналами — мы рассматриваем как самосопряженные расширения оператора  $S$ . Обозначим это расширение через  $H$ , а через  $R(z)$  — его резольвенту, тогда по формуле Крейна получаем

$$R(z) = R_0(z) - \Gamma(z)[Q(z) + A]^{-1}\Gamma^*(\bar{z}), \quad (9)$$

здесь  $A$  — эрмитов оператор в пространстве  $\mathcal{G} = \mathcal{G}_1 \oplus \mathcal{G}_2 \oplus \mathcal{G}_3 \oplus \mathcal{G}_r$ , параметризующий самосопряженные расширения оператора  $S$ . Он описывает характеристики контакта и его

вид определяется условиями Кирхгофа:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1(x, 0) = \alpha \left( \frac{\partial f_1(x, 0)}{\partial y_+} - \frac{\partial f_1(x, 0)}{\partial y_-} \right) + \beta \left( \frac{\partial f_2(x, 0)}{\partial \varphi_+} - \frac{\partial f_2(x, 0)}{\partial \varphi_-} \right), \\ f_1(0, y) = \alpha \left( \frac{\partial f_1(0, y)}{\partial x_+} - \frac{\partial f_1(0, y)}{\partial x_-} \right) + \beta \left( \frac{\partial f_3(0, y)}{\partial \varphi_+} - \frac{\partial f_3(0, y)}{\partial \varphi_-} \right), \\ f_2(x, 0) = \bar{\beta} \left( \frac{\partial f_1(x, 0)}{\partial y_+} - \frac{\partial f_1(x, 0)}{\partial y_-} \right) + \gamma \left( \frac{\partial f_2(x, 0)}{\partial \varphi_+} - \frac{\partial f_2(x, 0)}{\partial \varphi_-} \right), \\ f_2(0, \varphi) = \mu \left( \frac{\partial f_2(0, \varphi)}{\partial x_+} - \frac{\partial f_2(0, \varphi)}{\partial x_-} \right) + \eta \left( \frac{\partial f_4(0, \varphi)}{\partial \varphi_{1+}} - \frac{\partial f_4(0, \varphi)}{\partial \varphi_{1-}} \right), \\ f_3(\varphi, 0) = \mu \left( \frac{\partial f_3(\varphi, 0)}{\partial y_+} - \frac{\partial f_3(\varphi, 0)}{\partial y_-} \right) + \nu \left( \frac{\partial f_4(\varphi, 0)}{\partial \varphi_{2+}} - \frac{\partial f_4(\varphi, 0)}{\partial \varphi_{2-}} \right), \\ f_3(0, y) = \bar{\beta} \left( \frac{\partial f_1(0, y)}{\partial x_+} - \frac{\partial f_2(0, y)}{\partial x_-} \right) + \gamma \left( \frac{\partial f_4(0, \varphi)}{\partial \varphi_{1+}} - \frac{\partial f_4(0, \varphi)}{\partial \varphi_{1-}} \right), \\ f_4(\varphi, 0) = \bar{\eta} \left( \frac{\partial f_3(\varphi, 0)}{\partial y_+} - \frac{\partial f_3(\varphi, 0)}{\partial y_-} \right) + \nu \left( \frac{\partial f_4(\varphi, 0)}{\partial \varphi_{2+}} - \frac{\partial f_4(\varphi, 0)}{\partial \varphi_{2-}} \right), \\ f_4(0, \varphi) = \bar{\eta} \left( \frac{\partial f_2(0, \varphi)}{\partial x_+} - \frac{\partial f_2(0, \varphi)}{\partial x_-} \right) + \nu \left( \frac{\partial f_4(0, \varphi)}{\partial \varphi_{1+}} - \frac{\partial f_4(0, \varphi)}{\partial \varphi_{1-}} \right), \end{array} \right.$$

поэтому матрицу  $A$  следует выбрать в виде

$$A = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \\ \bar{\beta} & 0 & \gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 & 0 & \eta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & \eta & 0 \\ 0 & \bar{\beta} & 0 & 0 & 0 & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{\eta} & 0 & \nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{\eta} & 0 & 0 & 0 & \nu \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где внедиагональные элементы характеризуют идеальность контакта, а диагональные элементы — степень отклонения контакта от идеального.

## 5. Исследование модели на дополнительные энергетические уровни

Из формулы Крейна (9) следует, что в спектр оператора  $H$  дополнительно войдут те  $z$ , при которых оператор  $Q(z) + A$  необратим. Рассмотрим случай идеального контакта, то есть когда диагональные элементы матрицы  $A$  равны нулю, а внедиагональные — равны между собой (пусть для определенности они равны  $\beta$ ). Фактически, это будет означать, что при попадании частицы в контакт, она переходит из одной структуры в другую.

В этом случае основной энергетический уровень соответствующей одночастичной задачи может быть найден из уравнения

$$-\frac{1}{2z} \operatorname{cth}(\pi\rho\sqrt{-z}) - \beta^2 = 0.$$

Сравнивая численно полученное значение основного энергетического уровня двухчастичной задачи с основным энергетическим уровнем одночастичной задачи в зависимости от различных значений параметра  $\beta$ , можно сделать вывод, что при уменьшении (увеличении) значения параметра  $\beta$ , основной энергетический уровень двухчастичной задачи уменьшается (увеличивается), при этом аналогичное поведение наблюдается и у основного энергетического уровня одночастичной модели. Более того, основные энергетические уровни двухчастичной и одночастичной моделей отличаются в два раза, что объясняется увеличением количества частиц.

Далее на рис. 2 и 3 представлены численно полученные энергетические уровни двухчастичных моделей с взаимодействием частиц и без него. Полагается, что  $\beta = 0.1$ ,  $\rho = 1$ .

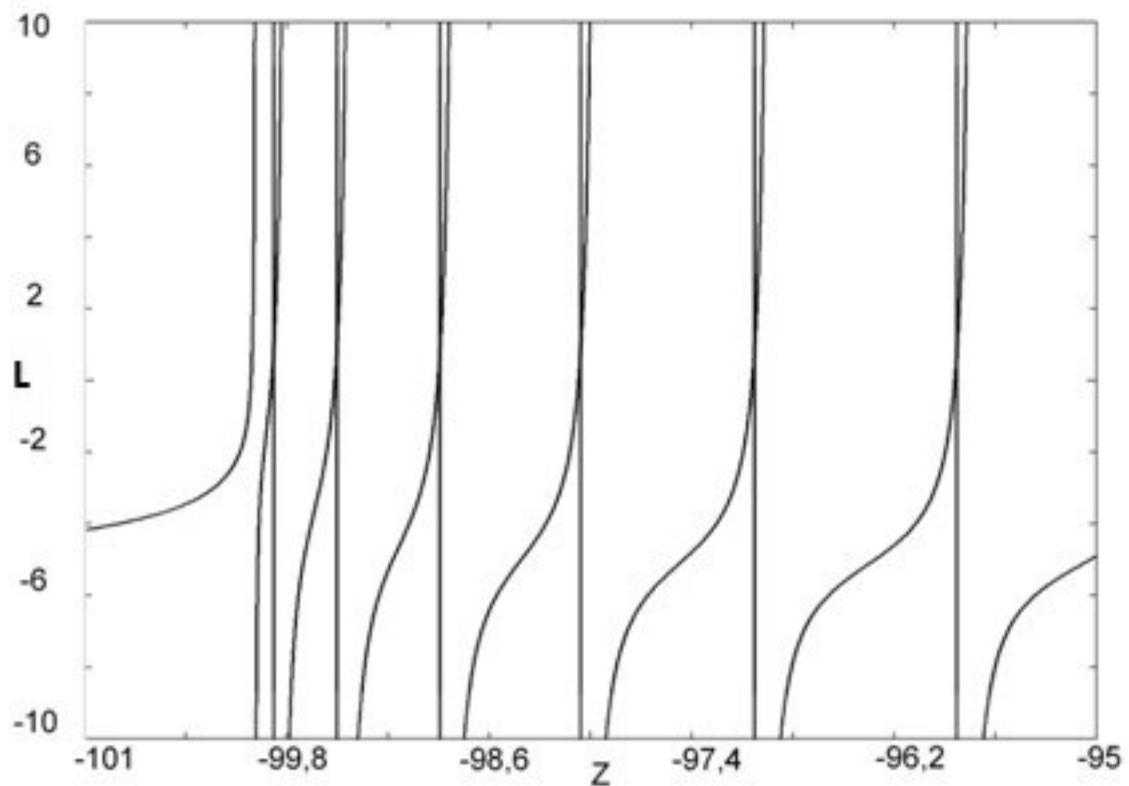


Рис. 2. Энергетические уровни двухчастичной модели с взаимодействием частиц

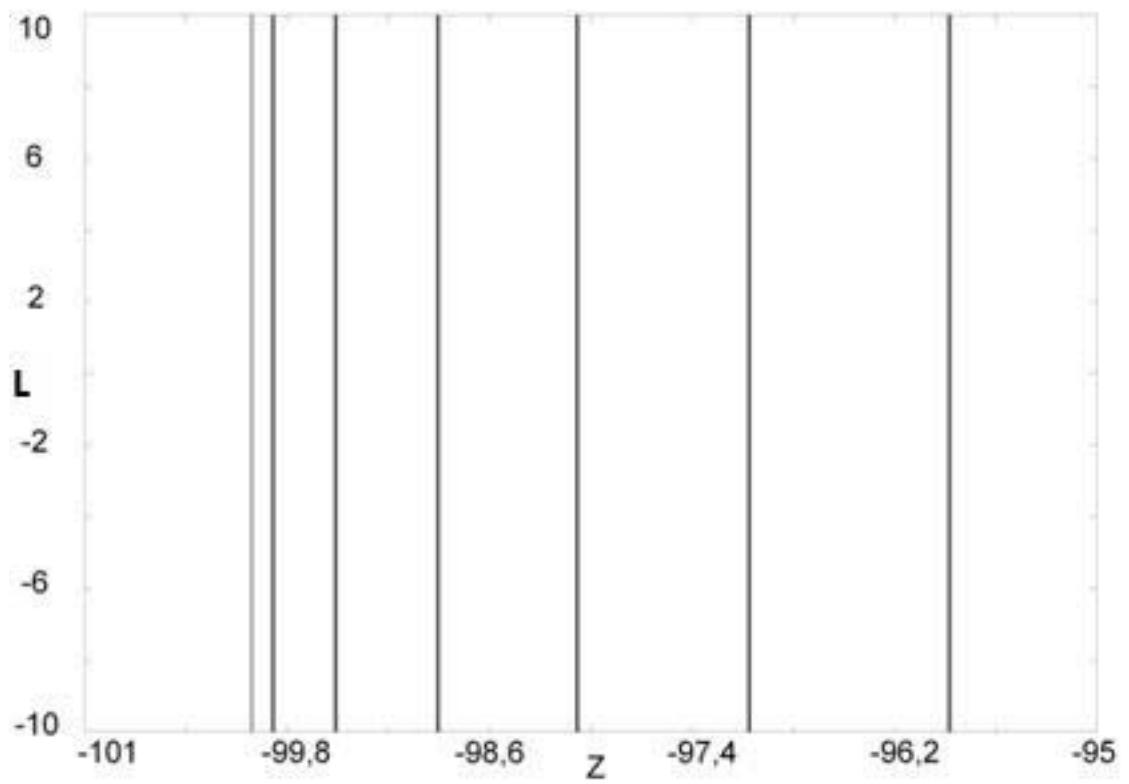


Рис. 3. Энергетические уровни двухчастичной модели без взаимодействия частиц

Из данных графиков видно, что взаимодействие частиц приводит к расслоению энергетических уровней системы.

Работа поддержана в рамках программ «Развитие научного потенциала высшей школы России» (проект 2.1.1/4215), «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракты Р689 НК-526Р и 14.740.11.0879) и грантом 11-08-00267 РФФИ.

## Литература

- [1] Melnikov Yu. B., Pavlov B. S. Two-body scattering on a graph and application to simple nanoelectronic devices // J. Math. Phys., 1995. V. 36. P. 2813–2825.
- [2] Harmer M. Two particles on a star graph, I // J. Math. Phys., 2007. V. 14(4). P. 435–439.
- [3] Harmer M. Two particles on a star graph, II // J. Math. Phys., 2008. V. 15(4). P. 473–480.
- [4] Павлов Б. С. Теория расширений и явнорешаемые модели // УМН, 1987. V. 42(6). P. 99–131.
- [5] Exner P. Leaky quantum graphs: a review // Analysis on Graphs and its Applications, 2008. V. 77. P. 523–564.
- [6] Kurylev Ya. V. Boundary conditions on curves for the three-dimensional Laplace operator // J. Sov. Math., 1983. V. 22. P. 1072–1082.
- [7] Exner P., Ichinose T. Geometrically induced spectrum in curved leaky wires // J. Phys. A: Math. Gen., 2001. V. 34. P. 1439–1450.
- [8] Brasche J. F., Exner P., Kuperin Yu. A., Seba P. Schrodinger operators with singular interactions // J. Math. Anal. Appl., 1994. V. 184(1). P. 112–139.
- [9] Popov I. Yu. The resonator with narrow slit and the model based on the operator extension theory // J. Math. Phys., 1992. V. 33(11). P. 3794–3801.
- [10] Popov I. Yu. The extension theory and the opening in semitransparent surface // J. Math. Phys., 1992. V. 33(5). P. 1585–1589.
- [11] Exner P., Kondej S. Bound states due to a strong delta interaction supported by a curved surface // J. Phys. A, 2003. V. 36. P. 443–457.
- [12] Teta A. Quadratic forms for singular perturbations of the Laplacian // Res. Inst. Math. Sci., 1990. V. 26(5). P. 803–817.
- [13] Лобанов И. С., Лоторейчик В. Ю., Попов И. Ю. Оценка снизу спектра двумерного оператора Шредингера с  $\delta$ -потенциалом на кривой // ТМФ, 2010. Т. 162(3). С. 397–407.
- [14] Ikebe T., Shimada S. Spectral and scattering theory for the Schrodinger operators with penetrable wall potentials // J. Math. Kyoto Univ., 1991. V. 31(1). P. 219–258.
- [15] Суслина Т. А., Штеренберг Р. Г. Абсолютная непрерывность спектра оператора Шредингера с потенциалом, сосредоточенным на периодической системе гиперповерхностей // Алгебра и анализ, 2001. Т. 13. С. 197–240.
- [16] Posilicano A. A Krein-like formula for singular perturbations of self-adjoint operators and applications // J. Func. Anal., 2001. V. 183. P. 109–147.
- [17] Прудников А. П. Интегралы и ряды / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Марычев. — М.: Наука, 1981. — 800 с.

# ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ КОЛЛИМАЦИОННОЙ ЗАДАЧИ ПРИ МАЛОУГЛОВОМ РЕНТГЕНОВСКОМ РАССЕЯНИИ НА АНИЗОТРОПНЫХ ОБЪЕКТАХ

Д. Д. Захаров<sup>1</sup>, А. В. Смирнов<sup>1</sup>, Б. А. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики  
smirnav@phd.ifmo.ru

**PACS 61.05.C-, 02.30.Rz**

Представлена математическая постановка задачи и развиты методы учета коллимационных искажений, возникающих при рентгеновском малоугловом рассеянии на анизотропных объектах. В этом случае интенсивность рассеяния является функцией двух переменных — угла рассеяния и угла ориентации образца ориентации образца относительно первичного пучка. Первый метод — метод базисных функций — состоит в том, что экспериментальная интенсивность рассеяния представляется в виде линейной комбинацией двухмерных базисных функций ( $B$ -сплайнов). Предложен модифицированный метод наименьших квадратов, с помощью которого достигается наилучшее согласие между исходной экспериментальной интенсивностью рассеяния и интенсивностью, полученной с помощью разложения по базисным функциям. Второй подход основан на итерационном методе Фридмана, который существенно модифицирован в соответствии с особенностями настоящей задачи. Вводится функция, учитывающая степень влияния локального значения искомой интенсивности рассеяния на значения функции, аппроксимирующей экспериментальную интенсивность. Эта «функция влияния» позволяет точнее корректировать текущее приближение на каждом шаге итерационного процесса, что приводит к существенному улучшению сходимости.

Показано, что оба подхода дают достаточно высокую точность коллимационного пересчета как в случае рассеяния на ряде анизотропных модельных объектах, так и в случае экспериментальных индикаторов рассеяния при анизотропном рассеянии на отожженных пленках из высокоориентированного полиэтилена.

**Ключевые слова:** малоугловое рентгеновское рассеяние, анизотропные объекты, метод базисных функций, итерационный метод Фридмана, высоко ориентированный полиэтилен.

## 1. Введение

Анализ и учет коллимационных искажений является одной из наиболее важных и сложных задач в методике малоуглового рентгеновского диффузного рассеяния [1, 2]. Суть проблемы сводится к тому, что на практике для повышения светосилы рентгеновской установки используют, как правило, щелевые коллиматоры и щелевые приемники, в то время как почти вся развитая теория рентгеновского рассеяния основывается на точечном источнике и точечном приемнике. Очевидно, что использование щелей приводит к определенному искажению экспериментальных интенсивностей рассеяния, в результате которого затруднен их анализ с точки зрения общей теории дифракции. Возникает «коллимационная» задача — численный пересчет экспериментальных данных, полученных с использованием щелей («искаженная» интенсивность рассеяния), на данные, которые были бы получены при использовании точечного источника и точечного приемника («точечная» интенсивность рассеяния).

Задача указанного коллимационного пересчета имеет существенно различную сложность в зависимости от того, является ли исследуемый объект изотропным или он проявляет

анизотропные свойства. В случае изотропного объекта его интенсивность рассеяния зависит только от угла рассеяния и является функцией одной переменной. Для изотропных объектов в различный лабораториях мира (в том числе, и в нашей) разработана целая серия алгоритмов введения коллимационных поправок [3–5], позволяющих с высокой точностью, доходящей до нескольких процентов [6, 7], осуществлять пересчет искаженной интенсивности на точечную.

В случае анизотропного объекта его интенсивность рассеяния зависит не только от угла рассеяния, но и от ориентации объекта в пространстве. В практическом отношении наиболее важным является случай рассеяния от анизотропных пленок, расположенных перпендикулярно первичному пучку. При этом интенсивность рассеянного излучения зависит от двух параметров: угла рассеяния и угла поворота пленки относительно коллимационной щели. Очевидно, задача коллимационного пересчета на точечную интенсивность в этом случае оказывается несравненно более сложной. К настоящему времени этот вопрос обсуждался только в работе [8], однако достаточно корректного алгоритма для введения коллимационных поправок описано не было.

Разумеется, рассматриваемая задача не является актуальной для тех исследователей, которые имеют возможность использовать синхротронное излучение (в сочетании с двухкоординатным детектором) или другой мощный рентгеновский источник с высокой плотностью излучения. Однако далеко не все лаборатории, использующие метод малоуглового рентгеновского рассеяния, имеют в настоящее время такие возможности.

В настоящей работе разработаны два альтернативных подхода для решения коллимационной задачи в случае анизотропных объектов. Первый подход состоит в том, что экспериментальная интенсивность рассеяния аппроксимируется линейной комбинацией двухмерных базисных функций. При этом коэффициенты разложения находятся модифицированным методом наименьших квадратов для достижения наилучшего согласия между интенсивностью, полученной с помощью разложения по базисным функциям, и исходной экспериментальной интенсивностью рассеяния.

Второй подход основан на итерационном методе Фридмана, который существенно модифицирован в соответствии с особенностями настоящей задачи. Вводится функция, учитывающая степень влияния локального значения искомой интенсивности рассеяния на значения функции, аппроксимирующей экспериментальную интенсивность. Эта «функция влияния» позволяет точнее корректировать текущее приближение на каждом шаге итерационного процесса, что приводит к существенному улучшению сходимости.

Показано, что оба подхода дают достаточно высокую точность коллимационного пересчета как в случае рассеяния на модельных объектах, так и в случае экспериментальных интенсивностей при анизотропном рассеянии.

## 2. Математическая постановка задачи

Пусть  $J = J(q, \varphi)$  — искаженная (экспериментальная) интенсивность рассеяния плоским анизотропным образцом с осью симметрии, лежащей в плоскости образца,  $I = I(q, \varphi)$  — искомая точечная интенсивность рассеяния того же образца. Здесь  $q$  — модуль вектора рассеяния,  $\varphi$  — угол поворота образца относительно коллимационной щели. В дальнейшем в качестве первого аргумента обеих интенсивностей будем использовать угол рассеяния  $\theta$ , связанный с модулем вектора рассеяния соотношением  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей.

Принципиальная схема хода лучей в рентгеновской камере (типа камеры Kratky) представлена на рис. 1. При малоугловом рассеянии  $\theta \ll 1$ , и почти параллельные лучи, формируемые коллимационной щелью, дают в плоскости регистрации изображение, длина

которого  $2h_1$ . Образец расположен перпендикулярно падающему излучению. Рассеянные лучи, прошедшие через образец, регистрируются щелью детектора длиной  $2h_2$ , расположенной под углом  $\varphi$  к первичному пучку (ось поворота совпадает с осью  $uv$  плоскости образца). Использование щелей повышает светосилу установки, но регистрируемая щелью детектора интенсивность  $J$  будет отличаться от  $I$ , причем тем сильнее, чем больше длины  $2h_1g$  и  $2h_2$ .

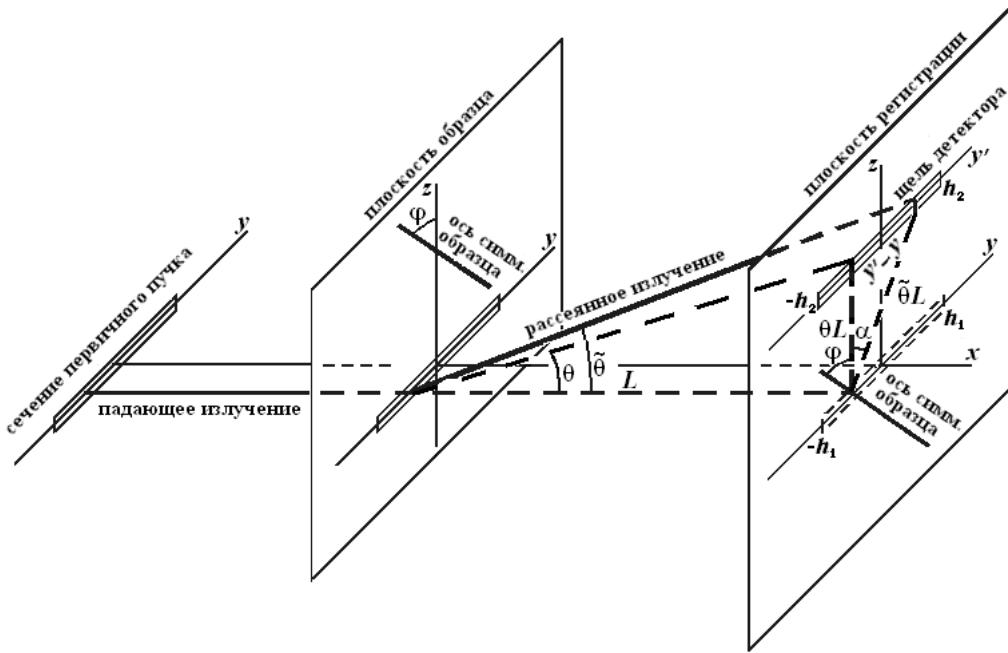


Рис. 1. Схема хода лучей при щелевой коллимации

Связь между интенсивностями  $J$  и  $I$  выражается в общем случае интегральным соотношением

$$J(\theta, \varphi) = \frac{1}{L^2} \int_{-h_1}^{h_1} \left[ \int_{-h_2}^{h_2} I(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi}) u(y') dy' \right] g(y) dy. \quad (1)$$

В этом уравнении (см. рис. 1)  $L$  — расстояние между плоскостью образца и плоскостью регистрации;  $y$  — координата, отсчитываемая вдоль проекции первичного пучка в плоскости регистрации;  $y'$  — координата, отсчитываемая вдоль детекторной щели;  $\tilde{\theta}$  — фактический угол рассеяния;  $\tilde{\varphi} = \varphi + \alpha$  — угол между плоскостью рассеяния и осью симметрии образца;  $\alpha$  — угол между осью  $y$  и плоскостью рассеяния;  $g(x)$  — распределение интенсивности вдоль проекции первичного пучка в плоскости регистрации;  $u(y')$  — распределение чувствительности вдоль детекторной щели. Если ввести функции  $U(y') = \begin{cases} u(y'), & \text{при } |y'| \leq h_2 \\ 0, & \text{при } |y'| > h_2 \end{cases}$

$G(y) = \begin{cases} g(y), & \text{при } |y| \leq h_1 \\ 0, & \text{при } |y| > h_1 \end{cases}$ , а также перейти к новым переменным  $\chi = (y' - y)/L$  и  $\zeta = y/L$ , то уравнение (1) можно привести к виду

$$J(\theta, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} I \left( \sqrt{\theta^2 + \chi^2}, |\arctg(\chi/\theta) + \varphi| \right) W(\chi) d\chi, \quad (2)$$

где  $W(\chi)$  – «весовая функция», определяемая соотношением

$$W(\chi) = \int_{-H}^H U((\chi + \zeta)L) G(\zeta L) d\zeta , \text{ при } H = (h_1 + h_2) / L, \quad (3)$$

и зависящая только от параметров рентгеновской установки.

Уравнение (2) представляет собой интегральное уравнение I рода типа Вольтерра, записанное в нестандартной форме, поскольку в нем нет в явном виде ядра, и искомая функция  $I$  зависит не от одного внутреннего аргумента  $\chi$ , а от комбинаций аргументов:  $\sqrt{\theta^2 + \chi^2}$  и  $\arctg(\xi/\theta) + \varphi$ .

Задача состоит в нахождении точечной интенсивности  $I$  из уравнения (2) по экспериментальной интенсивности  $J$ , измеренной в области значений аргументов  $[\theta_{\min}, \theta_{\max}] \times [\varphi_{\min}, \varphi_{\max}]$ . Эта задача является некорректной, поскольку одной функции рассеяния  $J$  формально соответствует бесконечное множество решений  $I$  уравнения (2) [9]. Среди них необходимо найти решение, достаточно близкое к действительной точечной интенсивности. Поиску такого решения и посвящена настоящая работа.

В работе будет использована следующая терминология:

$I(\theta, \varphi)$  – точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для выбранной анизотропной модели в условиях точечного источника и точечного приемника рентгеновского излучения;

$J(\theta, \varphi)$  – искаженная интенсивность рассеяния, рассчитанная по формуле (2) с учетом параметров используемой коллимационной системы;

$I'(\theta, \varphi)$  – восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная на основе развитых методов (метода базисных функций и модифицированного метода Фридмана);

$J'(\theta, \varphi)$  – восстановленная искаженная интенсивность рассеяния, рассчитанная по формуле (2) с использованием  $I'(\theta, \varphi)$  как новой точечной интенсивности.

В случае обработки экспериментальных данных для  $J(\theta, \varphi)$  используется термин «экспериментальная» интенсивность; для  $J'(\theta, \varphi)$  – восстановленная «экспериментальная» интенсивность.

### 3. Метод базисных функций

Введем  $\|f\|$  – норму в пространстве квадратично интегрируемых функций двух переменных  $\theta$  и  $\varphi$ :  $\|f\| = \sqrt{\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} f^2(\theta, \varphi) d\theta d\varphi}$ . С использованием данной нормы относительное отклонение функции  $f_1$  от функции  $f_2$  можно определить как  $\frac{\|f_1 - f_2\|}{\|f_1\|}$ .

Пусть задано уравнение  $J = A(I)$ , где интегральный оператор

$$A(I) = \int_{-\infty}^{\infty} I \left( \sqrt{\theta^2 + \chi^2}, |\arctg(\chi/\theta) + \varphi| \right) W(\chi) d\chi . \quad (4)$$

Выберем базисные функции  $f_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) так, чтобы их линейная комбинация  $I' = \sum_{i=1}^n c_i f_i$  могла хорошо описывать  $I$ . Иными словами, для этих базисных функций должны существовать такие коэффициенты  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , для которых относительное отклонение  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  является достаточно малой величиной.

Рассмотрим уравнение  $J' = A(I')$ . Исходя из линейности оператора  $A$ ,  $J' = \sum_{i=1}^n c_i F_i$ , где  $F_i = A(f_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). В поставленной задаче  $I$  является искомой функцией, и представить ее разложение по базисным функциям в явном виде нельзя. Однако можно найти для экспериментальной интенсивности  $J$  ее приближение как разложение  $J'$  по функциям  $F_i$ . При корректном выборе функций  $f_i$  можно найти коэффициенты  $c_i$ , для которых  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  будет достаточно малым. Эти коэффициенты будут использованы для построения восстановленной точечной интенсивности  $I' = \sum_{i=1}^n c_i f_i$ .

Очевидно, что если относительное отклонение  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  невелико, то невелико будет и относительное отклонение  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$ , поскольку оператор  $A$  в силу его линейности непрерывен. Однако из-за некорректности задачи обратное утверждение несправедливо: одной экспериментальной функции  $J$  соответствует множество решений  $I$ , для которых выполняется уравнение  $J = A(I)$ . Чтобы сузить класс решений, следует: а) выбрать базисные функции, наилучшим образом соответствующие данной задаче; б) ввести дополнительные ограничения на решение, используя его известные свойства.

В данной работе двухмерные базисные функции  $f_i$  были построены как прямое произведение одномерных кубических  $B$ -сплайнов [10].

Коэффициенты разложения по базисным функциям можно получить, используя метод наименьших квадратов. В этом методе оптимальными коэффициентами разложения являются те, которые минимизируют значение функции

$$\Delta(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2. \quad (5)$$

Здесь  $\theta_k, \varphi_k$  — значения угла рассеяния и угла поворота образца, для которых получена экспериментальная интенсивность,  $M$  — общее число экспериментальных точек. В дальнейшем функцию  $\Delta$  будем называть «оценочной функцией».

Для введения дополнительных ограничений следует модифицировать оценочную функцию. В данной работе вводятся два ограничения. Первое из них связано с тем, что для быстро спадающих искомых функций  $I$  при минимизации функции оценки (5) возникают коэффициенты  $c_i$ , имеющие большие значения и противоположные знаки. При этом в решении появляются нежелательные осцилляции, которых не должно быть в искомой функции. Для подавления осцилляций в оценочную функцию  $\Delta$  добавляется сумма квадратов коэффициентов  $c_i$ :

$$\Delta_1(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2 + \lambda_1 \sum_{i=1}^n c_i^2 \quad (6)$$

Здесь  $\lambda_1$  — параметр, регулирующий влияние введенного ограничения: слишком большие значения  $\lambda_1$  приведут к почти нулевому решению (все  $c_i \approx 0$ ), а слишком маленькие  $\lambda_1$  не дадут желаемого эффекта.

Второе введенное ограничение связано с тем, что для нулевого угла рассеяния ( $\theta = 0$ ) точечная интенсивность должна оставаться постоянной при изменении угла  $\varphi$ , то есть  $I(0, \varphi) = const$ . Если при проведении эксперимента минимальный угол рассеяния достаточно мал, то должно выполняться условие  $I(\theta_{min}, \varphi) \approx const$ . Это условие можно

учесть, если ввести в функцию оценки дополнительное слагаемое

$$\lambda_2 \sum_{k \in K} \left[ \left\langle \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k) \right\rangle_K - \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2,$$

где  $K$  — множество экспериментальных точек, соответствующих  $\theta = \theta_{\min}$ , а угловые скобки обозначают усреднение по экспериментальным точкам из множества  $K$ . Пусть общее число точек в этом множестве  $N_K$ , тогда

$$\left\langle \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k) \right\rangle_K = \frac{1}{N_K} \sum_{k \in K} \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k).$$

После алгебраических преобразований получаем окончательную функцию оценки в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta_2(c_1, c_2, \dots, c_n) &= \sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2 + \\ &+ \lambda_1 \sum_{i=1}^n c_i^2 + \lambda_2 \sum_{k \in K} \left[ \sum_{j=1}^n c_j \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где введено обозначение

$$\delta f_j(\theta_k, \varphi_k) = \langle f_j(\theta_k, \varphi_k) \rangle_K - f_j(\theta_k, \varphi_k) = \frac{1}{N_K} \sum_{k \in K} f_j(\theta_k, \varphi_k) - f_j(\theta_k, \varphi_k).$$

Коэффициенты разложения  $c_i$  можно найти из условий  $\frac{\partial \Delta_2}{\partial c_i} = 0$ , которые преобразуются к системе линейных уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \left[ c_j \left( \sum_{k=1}^M F_i(\theta_k, \varphi_k) F_j(\theta_k, \varphi_k) + \lambda_2 \sum_{k \in K} \delta f_i(\theta_k, \varphi_k) \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right) \right] + \lambda_1 c_i &= \\ = \sum_{k=1}^M J(\theta_k, \varphi_k) F_i(\theta_k, \varphi_k); \quad i &= 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (8)$$

Главная задача при решении основного интегрального уравнения (2) состоит в подборе оптимальных значений регулировочных параметров  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и количества  $n$  базисных функций.

С этой целью:

а) Рассчитываются коэффициенты разложения  $c_i$  путем минимизации оценочной функции  $\Delta_2$  для набора значений регуляризаторов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в достаточно широком интервале при большом количестве базисных функций.

б) Выбирается оптимальное значение  $\lambda_1$ . Очевидно, что при малых значениях  $\lambda_1$  соответствующий член функции  $\Delta_2$  не оказывает влияния на решение уравнения (2), в то время как при больших значениях  $\lambda_1$  минимизация функции  $\Delta_2$  приводит к занижению коэффициентов  $c_i$  и, следовательно, к искажению решения. При оптимальном выборе  $\lambda_1$  подавляются указанные выше нежелательные осцилляции, и при этом не искажается форма исходной интенсивности рассеяния. Для выбора этого оптимального значения  $\lambda_1$  в настоящей работе использован метод «точки перегиба» [11]. Суть метода состоит в том, что в формуле (7) в окрестности оптимального значения  $\lambda_1$  величины  $\sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2$

и  $\sum_{i=1}^n c_i^2$  как функции  $\lambda_1$  остаются приблизительно постоянными, причем величина  $\sum_{i=1}^n c_i^2$  имеет перегиб. Эти особенности поведения указанных величин в окрестности оптимального значения  $\lambda_1$  проявляются только при выборе достаточно большого количества  $n$  базисных функций.

в) Если оптимальная величина  $\lambda_1$  определена, то оптимальную величину  $\lambda_2$  можно подобрать аналогичным способом. Как и в предыдущем случае, в окрестности оптимального значения  $\lambda_2$  величины  $\sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2$  и  $\sum_{k \in K} \left[ \sum_{j=1}^n c_j \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2$  как функции  $\lambda_2$  остаются приблизительно постоянными. Отличие состоит в том, что величина  $\sum_{k \in K} \left[ \sum_{j=1}^n c_j \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2$  обнаруживает перегиб только в том случае, если при минимальных экспериментальных углах рассеяния функция  $I(\theta, \varphi)$  имеет достаточно выраженную зависимость от угла  $\phi$ . Если же указанная зависимость практически отсутствует, то перегиба нет. В последнем случае  $\lambda_2$  можно выбрать достаточно большим. Как следует из опыта, корректный подбор величины  $\lambda_2$  существенно улучшает приближение к точному решению.

#### 4. Модифицированный итерационный метод Фридмана

Второй подход к решению основного интегрального уравнения (2) использует итерационный метод Фридмана [8, 12], который, однако, необходимо существенно модифицировать.

Согласно классическому итерационному методу Фридмана выбирается начальное приближение  $I_0$  (например,  $I_0(\theta, \varphi) = 0$ ), и каждое последующее приближение в каждой точке  $(q, \varphi)$  получается на основе рекуррентного соотношения

$$I_{n+1}(\theta, \varphi) = I_n(\theta, \varphi) + \nu [J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)], \quad (9)$$

где  $J_n = A(I_n)$ ,  $A(I)$  — интегральный оператор (4), а  $\nu$  — числовой параметр, регулирующий скорость сходимости решения. Очевидно, что если разность в квадратных скобках в уравнении (9) для любой точки  $(\theta, \varphi)$  равна нулю, тогда  $I_n$  является решением уравнения (2). Последовательность приближений  $I_n$  с увеличением  $n$  сначала сходится, но затем начинает расходиться, не достигнув решения, достаточно близкого к точному решению [8].

Согласно (9), для приближения к точному решению нужно изменить значение  $I_n$  в каждой точке  $(\theta, \varphi)$  так, чтобы разность  $[J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)]$  уменьшилась. Однако проблема заключается в том, что изменение значения  $I_n$  в точке  $(\theta, \varphi)$  может привести к изменению значения  $J_n$  не в точке  $(\theta, \varphi)$ , а во множестве других точек. В этом случае изменение  $I_n$  в точке  $(\theta, \varphi)$  на основе разности  $[J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)]$  теряет смысл.

Для исправления этого недостатка необходимо учесть влияние значения  $I_n(\theta, \varphi)$  на значения  $J_n$  в различных точках. С этой целью для оператора  $A$  вычисляется «функция влияния»  $\omega_A : [\theta_{\min}, \theta_{\max}] \times [\varphi_{\min}, \varphi_{\max}] \times [\theta_{\min}, \theta_{\max}] \times [\varphi_{\min}, \varphi_{\max}] \rightarrow \mathbb{R}$ , которая учитывает влияние аргумента оператора  $A$  (функции  $I_n$ ) в точке  $(\xi, \eta)$  на значение функции  $J_n$  в другой точке  $(\theta, \varphi)$ .

Если «функция влияния» вычислена, то итерационную процедуру (9) можно переписать в виде:

$$I_{n+1}(\xi, \eta) = I_n(\xi, \eta) + \nu \left[ \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \omega(\xi, \eta, \theta, \varphi) \cdot (J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)) d\theta d\varphi \right]. \quad (10)$$

С помощью описанной модификации учитывается влияние значения функции  $I_n$  в точке  $(\xi, \eta)$  на все  $J_n(\theta, \varphi)$ .

Чтобы вычислить «функцию влияния» для оператора  $A$ , необходимо рассмотреть действие этого оператора на функции, отличные от нуля только в малой окрестности точки  $(\xi, \eta)$ . В качестве таких функций были выбраны «колокола» небольшой ширины с центром в точке  $(\xi, \eta)$ :

$$f_{\xi, \eta}(\xi', \eta') = e^{-w\sqrt{(\xi' - \xi)^2 + (\eta' - \eta)^2}}, \quad (11)$$

где  $w$  — параметр, регулирующий ширину «колокола». Тогда в качестве «функции влияния» можно взять функцию

$$\omega(\xi, \eta, \theta, \varphi) = \frac{[Af_{\xi, \eta}](\theta, \varphi)}{\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} [Af_{\xi, \eta}](\theta, \varphi) d\theta d\varphi}, \quad (12)$$

для которой выполняется условие нормировки  $\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \omega(\xi, \eta, \theta, \varphi) d\theta d\varphi = 1$ .

Параметр  $\nu$ , выбирается исходя из действия двух противоположных факторов. С одной стороны, с увеличением значения  $\nu$  возрастает скорость сходимости, но, с другой стороны, при слишком больших  $\nu$  последовательность итераций (10) перестает сходиться. Параметр  $\nu_{\text{опт}}$  выбирается на границе действия этих двух факторов.

Для выбора оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}}$ , при котором достигается наилучшее приближение к истинному решению, строится в двойном логарифмическом масштабе график зависимости относительного отклонения  $\frac{\|J - J_n\|}{\|J\|}$  от номера итерации  $n$ . Наклон имеет четко выраженный излом и число  $n$ , отвечающее этому излому, и следует выбрать в качестве  $n_{\text{опт}}$ .

Таким образом, модифицированный метод Фридмана предполагает: а) нахождение «функции влияния» (12) с использованием оператора (4) и функций (11) и б) применение итерационной процедуры (10) для поиска точного решения.

## 5. Оценка эффективности методов для модельных анизотропных систем

Для проверки эффективности методов был выбран ряд модельных анизотропных систем, для каждой из которых:

- а) рассчитывалась исходная точечная интенсивность рассеяния  $I(\theta, \varphi)$ ;
- б) с использованием параметров коллимационной системы, задаваемых при получении экспериментальных кривых ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $L$  и т.д. — см. рис. 1.), по формуле (3) рассчитывалась весовая функция  $W(\chi)$ , а затем по формуле (2) рассчитывалась искаженная интенсивность рассеяния  $J(\theta, \varphi)$ ;
- в) на основе развитых методов (метода базисных функций и модифицированного метода Фридмана) «восстанавливалась» точечная интенсивность  $I'(\theta, \varphi)$ ;
- г) с использованием  $I'(\theta, \varphi)$  как новой точечной интенсивности, вновь рассчитывалась по формуле (2) искаженная интенсивность рассеяния  $J'(\theta, \varphi)$ ;
- д) вычислялось относительное отклонение для точечных интенсивностей

$$\frac{\|I - I'\|}{\|I\|} \approx \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^M (I(\theta_k, \varphi_k) - I'(\theta_k, \varphi_k))^2}{\sum_{k=1}^M (I(\theta_k, \varphi_k))^2}} \quad (13)$$

е) вычислялось относительное отклонение для искаженных интенсивностей

$$\frac{\|J - J'\|}{\|J\|} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^M (J(\theta_k, \varphi_k) - J'(\theta_k, \varphi_k))^2}{\sum_{k=1}^M (J(\theta_k, \varphi_k))^2}} \quad (14)$$

Для всех модельных структур интенсивность рассчитывалась в интервале углов  $0.5 \text{ мрад} \leq \theta \leq 10.5 \text{ мрад}$  и  $0 \leq \varphi \leq \pi/2$  при длине волны  $\lambda_{CuK\alpha} = 0,1542 \text{ нм}$ .

В качестве модельных анизотропных систем были выбраны два объекта: невзаимодействующие вытянутые прямоугольные параллелепипеды, ориентированные вдоль длинной оси и разориентированные относительно двух других, и равноотстоящие протяженные плоскости (ламеллы).

*Вытянутые параллелепипеды.* Пусть длинное ребро параллелепипеда ориентировано по оси  $z$  и два других ребра равны между собой. Ось симметрии образца выбрана параллельно длинному ребру. Интенсивность рассеяния от такого параллелепипеда [13] была усреднена по углу поворота относительно оси  $Z$  обратного пространства. С учетом указанного усреднения полученная окончательная формула для интенсивности рассеяния (в произвольных единицах) имеет вид

$$I(X, Y, Z) = \frac{2}{\pi} S(\pi c Z) \int_0^{\pi/2} S\left[\frac{\pi}{2}a(X^2 + Y^2)\cos(y)\right] S\left[\frac{\pi}{2}a(X^2 + Y^2)\sin(y)\right] dy, \quad (15)$$

где  $S(x) = \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$ ,  $c$  — длина длинного ребра параллелепипеда,  $a$  — длина двух других равных ребер.

*Ламеллы.* Ось симметрии образца выбрана перпендикулярно ламеллам. Как известно [13], системе бесконечных равноудаленных плоскостей в реальном пространстве, ориентированных перпендикулярно оси  $Z$ , соответствует в обратном пространстве интенсивность рассеяния, сконцентрированная в равноудаленных точках, расположенных по оси  $Z$ . Ограниченностей плоскостей в реальном пространстве приводит к тому, что в каждой такой точке происходит уширение интенсивности рассеяния в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ . Считая это уширение радиально симметричным относительно оси  $Z$ , его можно учесть с помощью функции Гаусса. Учет толщины ламелл приводит к модуляции интенсивности по оси  $Z$  в соответствии с формулой  $\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$ . Таким образом, общая интенсивность рассеяния (в произвольных единицах) системой ламелл может быть представлена как

$$I(X, Y, Z) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X^2}{\sigma_X^2} + \frac{Y^2}{\sigma_Y^2}\right)\right] \left(\frac{\sin(\pi b Z)}{\pi b Z}\right)^2 \sum_{n=-N}^N \exp\left[-\frac{(Z - \frac{n}{d})^2}{2\sigma_Z^2}\right], \quad (16)$$

где  $d$  — расстояние между ламеллами,  $b$  — толщина ламеллы. Выбранные значения параметров  $\sigma_X$ ,  $\sigma_Y$ ,  $\sigma_Z$ ,  $N$ , а также  $d$  и  $b$  будут указаны ниже. Величина  $d$  выбиралась таким образом, чтобы интенсивность рассеяния имела помимо центрального максимума либо один, либо три пика в указанном выше диапазоне углов рассеяния.

При переходе в координаты  $\theta$  и  $\varphi$  в формулах (15) и (16) следует выбрать  $X = 0$ ,  $Y = \frac{\theta \sin \varphi}{\lambda}$  и  $Z = \frac{\theta \cos \varphi}{\lambda}$ .

Ниже для оценки эффективности изложенных методов решения коллимационной задачи рассмотрены интенсивности рассеяния этими моделями.

### 5.1. Метод базисных функций

Согласно пунктам а)–г), для каждой модели были последовательно рассчитаны точечная и искаженная интенсивности рассеяния; методом «точки перегиба» из ряда значений  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  были выбраны оптимальные; определены восстановленная точечная и восстановленная искаженная интенсивности рассеяния.

*Вытянутые параллелепипеды.* В качестве параметров параллелепипеда были выбраны:  $a = 20$  нм и  $c = 40$  нм. На рисунках 2(а) и 3(а) приводятся, соответственно, точечная и искаженная интенсивности рассеяния. Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 10^{-8}$  и  $\lambda_2 = 3.162 \cdot 10^{-4}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  (количество базисных функций по координате  $\theta$ ) и  $n_\varphi = 10$  (количество базисных функций по координате  $\varphi$ ). На рисунке 2(б) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

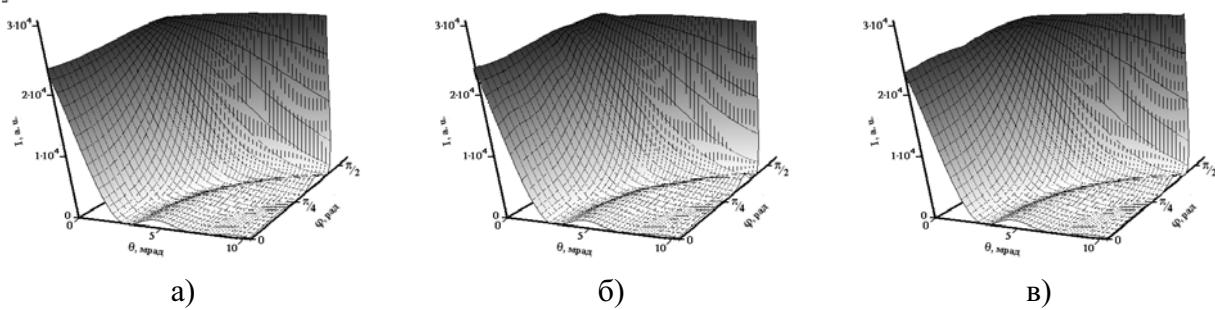


Рис. 2. Интенсивности рассеяния вытянутыми параллелепипедами: а) точечная; б) восстановленная точечная (метод базисных функций); в) восстановленная точечная (итерационный метод)

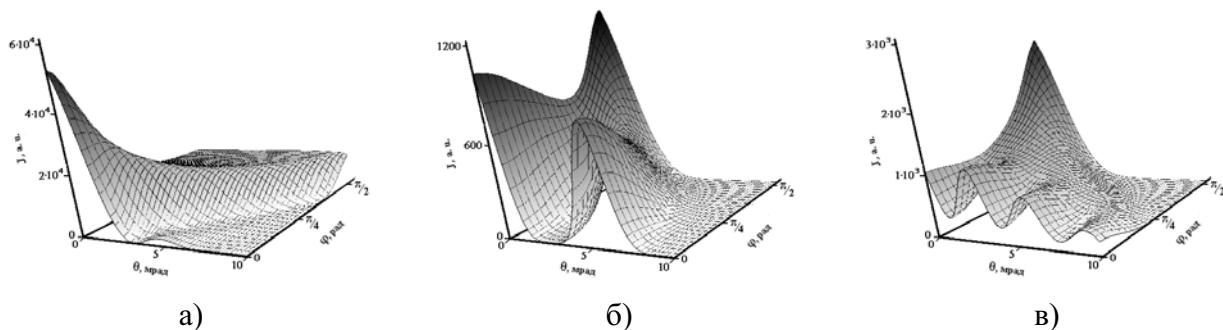


Рис. 3. Искаженные интенсивности рассеяния: а) вытянутыми параллелепипедами; б) ламеллами ( $d = 25$  нм); в) ламеллами ( $d = 50$  нм).

*Ламеллы.* Были выбраны: толщина ламеллы  $b = 10$  нм, параметры  $\sigma_X = 0, 02$  пм,  $\sigma_Y = 0, 1$  пм,  $\sigma_Z = 0, 05$  пм,  $N = 10$ .

Расстояние между ламеллами  $d = 25$  нм. При данном значении  $d$  в указанном выше диапазоне углов рассеяния точечная интенсивность рассеяния имеет помимо центрально-го максимума один пик. На рисунках 4(а) и 3(б) приводятся, соответственно, точечная и искаженная интенсивности рассеяния. Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 10^{-6}$  и  $\lambda_2 = 10^{-5}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  и  $n_\varphi = 10$ . На рисун-ке 4(б) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

Расстояние между ламеллами  $d = 50$  нм. При данном значении  $d$  в указанном выше диапазоне углов рассеяния точечная интенсивность рассеяния имеет помимо центрального максимума три пика. На рисунках 5(а) и 3(в) приводятся, соответственно, точечная и искаженная интенсивности рассеяния. Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 10^{-8}$  и  $\lambda_2 = 1.778 \cdot 10^{-5}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  и  $n_\varphi = 10$ . На рисунке 5(б) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена, соответственно, восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

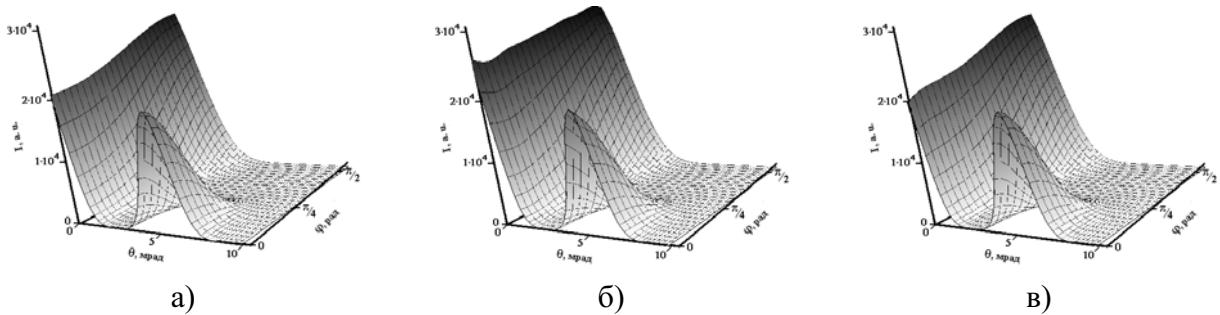


Рис. 4. Интенсивности рассеяния ламеллами ( $d = 25$  нм): а) точечная; б) вос-становленная точечная (метод базисных функций); в) восстановленная точеч-ная (итерационный метод)

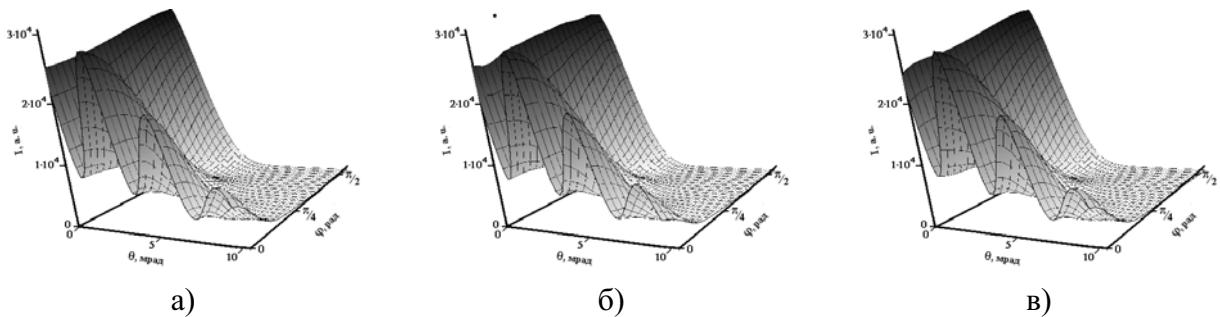


Рис. 5. Интенсивности рассеяния ламеллами ( $d = 50$  нм): а) точечная; б) вос-становленная точечная (метод базисных функций); в) восстановленная точеч-ная (итерационный метод)

## 5.2. Модифицированный метод Фридмана

Согласно пунктам а)–г), для каждой модели были последовательно рассчитаны точечная и искаженная интенсивности рассеяния; по формуле (12) с использованием опе-ратора (4) и функций (11) была вычислена функция влияния; с помощью итерационной

процедуры (10) рассчитана восстановленная точечная интенсивность. Параметр, регулирующий скорость сходимости решения  $\nu_{\text{опт}} = 10$ .

*Вытянутые параллелепипеды.* Использовались те же геометрические параметры параллелепипедов:  $a = 20$  нм и  $c = 40$  нм. На рисунке 2(в) представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 20000$ .

*Ламеллы.* Были выбраны та же толщина ламеллы  $b = 10$  нм и те же параметры  $\sigma_X = 0,02$  пм,  $\sigma_Y = 0,1$  пм,  $\sigma_Z = 0,05$  пм,  $N = 10$ .

Расстояние между ламеллами  $d = 25$  нм. На рисунке 4(в) представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 80000$ .

Расстояние между ламеллами  $d = 50$  нм. На рисунке 5(в) представлена, восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 80000$ .

На рисунках 2–5 не приводятся искаженные интенсивности рассеяния  $J'(\theta, \varphi)$ , восстановленные обоими методами для всех трех моделей, так как эти интенсивности визуально совпадают с искаженными интенсивностями  $J(\theta, \varphi)$  соответствующих моделей. Это подтверждается расчетом относительных отклонений, приводимых в третьем и пятом столбцах таблицы 1.

## 6. Применение развитых методов для коллимационного пересчета экспериментальной интенсивности рассеяния анизотропным образом

Были использованы экспериментальные индикатрисы для отожженных пленок из высокоориентированного полиэтилена [14], полученные в интервале углов рассеяния  $\theta$  от 0,8 до 23,5 миллирадиан и при семи различных углах  $\varphi$  поворота образца относительно коллимационной щели от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом в  $15^\circ$ .

Следующий этап работы состоит в получении на основе указанных индикатрис рассеяния «экспериментальной» поверхности  $J(\theta, \varphi)$ . Трудность состоит в том, что имеющиеся исходные кривые рассеяния измерены с большим шагом по углу  $\varphi$ . Для получения достаточно объективной поверхности  $J(\theta, \varphi)$  можно для промежуточных значений угла  $\varphi$  рассчитать дополнительные кривые рассеяния. С этой целью каждая экспериментальная индикатриса нормировалась на ее значение в максимуме интенсивности, и в плоскости  $(\theta, \varphi)$  строились линии одинаковой интенсивности. Вдоль каждой такой линии проводилась интерполяция исходной (ненормированной) интенсивности к тем значениям углов  $\theta$  и  $\varphi$ , которые отвечают дополнительным кривым рассеяния. «Экспериментальная» поверхность  $J(\theta, \varphi)$ , полученная с помощью описанной процедуры, представлена на рис. 6. Эта поверхность является достаточно гладкой, причем сечения, отвечающие экспериментальным значениям  $\varphi$ , полностью совпадают с соответствующими измеренными индикатрисами рассеяния.

Описанные методы были применены для получения восстановленной точечной интенсивности рассеяния  $I'(\theta, \varphi)$ , и затем в соответствии с формулой (2) были получены восстановленные «экспериментальные» интенсивности  $J'(\theta, \varphi)$ .

*Метод базисных функций.* Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 3,2 \cdot 10^{-7}$  и  $\lambda_2 = 10^{-4}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  и  $n_\varphi = 10$ . На рисунке 7(а) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

*Модифицированный метод Фридмана.* По формуле (12) с использованием оператора (4) и функций (11) была вычислена функция влияния; с помощью итерационной процедуры (10) рассчитана восстановленная точечная интенсивность. Параметр, регулирующий скорость сходимости решения  $\nu_{\text{опт}} = 10$ . На рисунке 7(б) представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 3100$ .

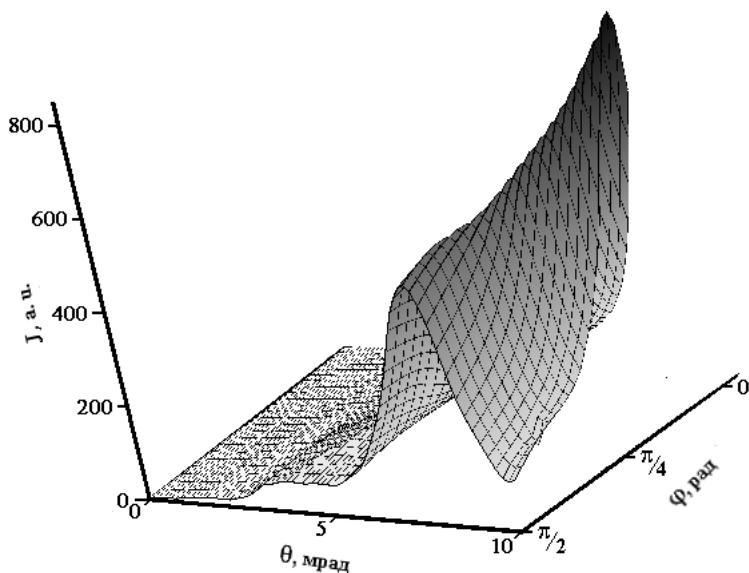


Рис. 6. «Экспериментальная» интенсивность для отожженных пленок из высокоориентированного полиэтилена (см. текст)

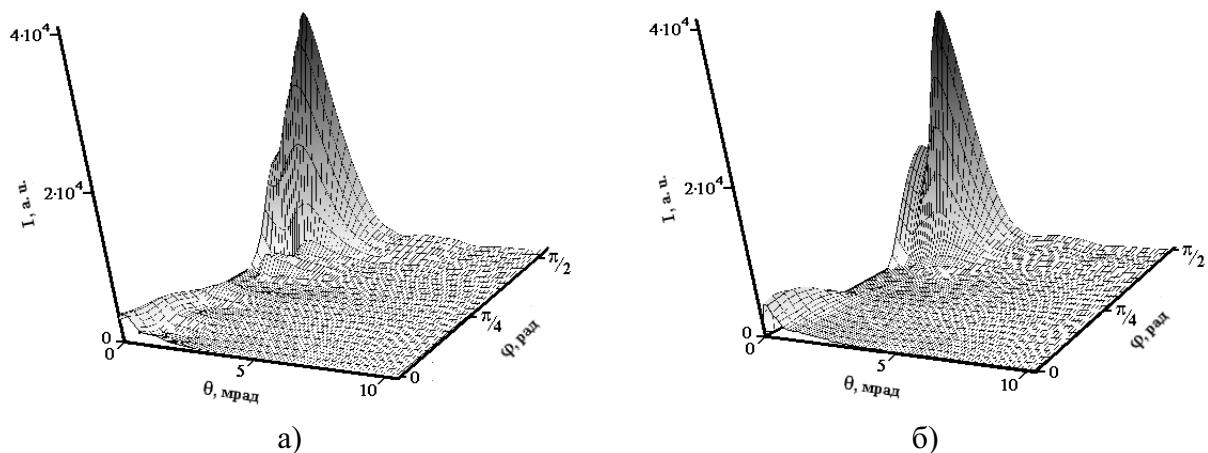


Рис. 7. Восстановленные точечные интенсивности рассеяния для отожженных пленок из высокоориентированного полиэтилена: а) метод базисных функций; б) модифицированный итерационный метод Фридмана

## 7. Обсуждение результатов

*Модельные системы.* Как видно из рисунков 2, 4, 5, в рамках каждой модели наблюдается хорошее согласие между исходной точечной и восстановленной точечной интенсивностями рассеяния, рассчитанными обоими методами. В то же время имеет место сильное различие между точечными и искаженными интенсивностями в рамках каждой модели (ср.: рис. 2 и рис. 3(а); рис. 4 и рис. 3(б); рис. 5 и рис. 3(в)).

Для количественного сравнения поверхностей соответствующих интенсивностей было рассчитаны относительные отклонения  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  (13) и  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  (14). Результаты, приводимые в таблице 1, свидетельствуют о том, что для рассмотренных модельных систем относительные отклонения  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  не превышают 3%, а относительные отклонения  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  составляют 0,5% и менее. И хотя эти отклонения, как видно, сами по себе малы — что говорит о высоком качестве коллимационного пересчета, — следует отметить, что модифицированный метод Фридмана дает в целом лучшие результаты по сравнению с методом базисных функций. Возможно, это связано с особенностями выбранных модельных систем или с другими причинами (например, с отсутствием «шума» в исходной точечной интенсивности рассеяния для каждой модели), анализ которых требует особого рассмотрения.

ТАБЛИЦА 1. Анизотропные модельные системы. Относительные отклонения для исходной точечной и восстановленной точечной интенсивностей рассеяния и относительные отклонения для искаженной и восстановленной искаженной интенсивностей рассеяния

Модель	Метод базисных функций		Модифицированный метод Фридмана	
	$\frac{\ I - I'\ }{\ I\ }$ , %	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }$ , %	$\frac{\ I - I'\ }{\ I\ }$ , %	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }$ , %
Ориентированные параллелепипеды	2,6	0,55	0,8	0,08
Ламеллы, $d = 25$ нм	1,8	0,24	1,27	0,07
Ламеллы, $d = 50$ нм	2,0	0,23	0,6	0,02

ТАБЛИЦА 2. Анизотропный образец. Относительные отклонения для «экспериментальной» искаженной и восстановленных искаженных интенсивностей рассеяния и относительное отклонение восстановленных точечных интенсивностей, рассчитанных двумя методами

Образец	Метод базисных функций		Сравнение методов
	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }$ , %	$\frac{\ I_1' - I_2'\ }{\ I_1'\ }$ , %	
Отожженная пленка из высокоориентированного полиэтилена	3,0	4,8	19,9

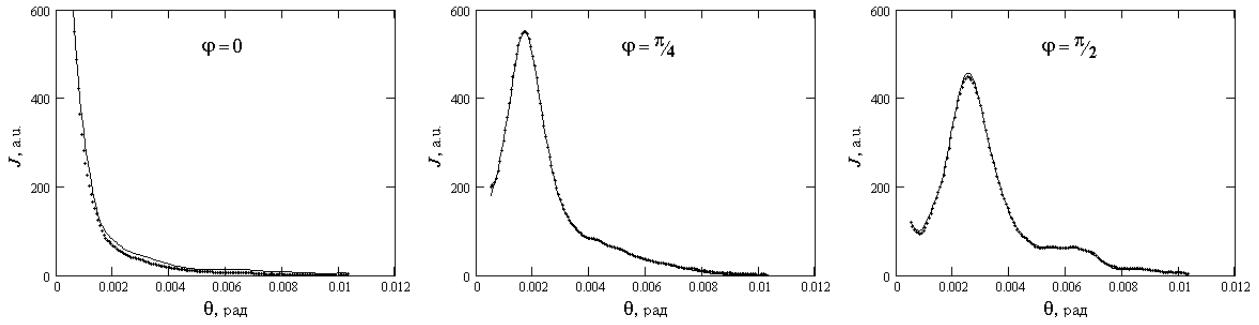


Рис. 8. Сравнение экспериментальных индикаторов рассеяния (точки) при разных углах ориентации образца ( $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$ ) с сечениями «экспериментальной» интенсивности, восстановленной методом базисных функций (сплошная линия)

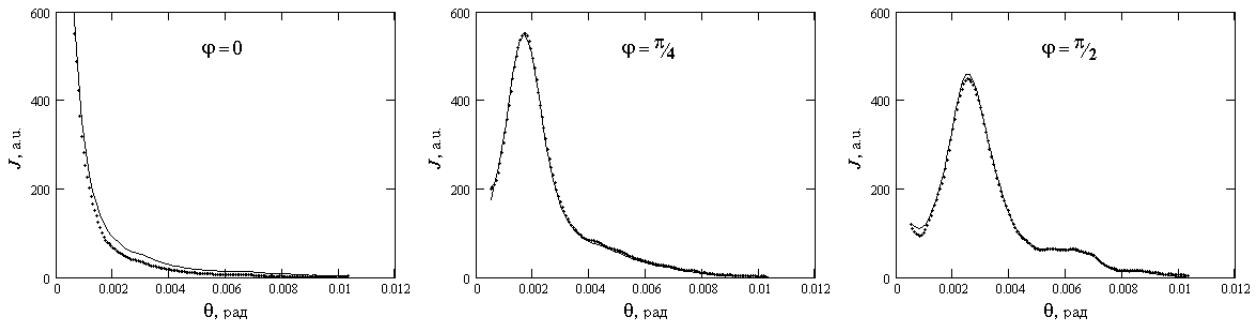


Рис. 9. Сравнение экспериментальных индикаторов рассеяния (точки) при разных углах ориентации образца ( $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$ ) с сечениями «экспериментальной» интенсивности, восстановленной модифицированным итерационным методом Фридмана (сплошная линия)

*«Экспериментальная» интенсивность рассеяния на отожженной пленке из высокоориентированного полиэтилена.* В случае «экспериментальной» интенсивности рассеяния, разумеется, отсутствует исходная точечная интенсивность, но возможно сравнение точечных интенсивностей, восстановленных с помощью двух развитых методов (рис. 7). С этой целью вычислялось относительное отклонение  $\frac{\|I'_2 - I'_1\|}{\|I'_1\|}$ , где  $I'_1$  — интенсивность, восстановленная методом базисных функций,  $I'_2$  — интенсивность, восстановленная итерационным методом. Кроме того, проводилось сравнение «экспериментальной» интенсивности (то есть поверхности, построенной на основе экспериментальных индикаторов рассеяния) с восстановленнымиискаженными интенсивностями, рассчитанными обоими методами. Для количественного сравнения поверхностей этих интенсивностей вновь рассчитывалось относительное отклонение  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  для обоих методов. Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что относительное отклонение  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  составляет 3–5%,

что несколько выше соответствующих относительных отклонений для модельных систем. Следует также отметить, что в данном случае метод базисных функций дает лучший результат по сравнению с модифицированным методом Фридмана.

Сравнение рис. 6 и рис. 7 обнаруживает разительное различие между «экспериментальной» интенсивностью и точечными интенсивностями, восстановленными с помощью обоих методов. Что касается сравнения восстановленных точечных интенсивностей рассеяния, то их относительное отклонение  $\frac{\|I'_1 - I'_2\|}{\|I'_1\|}$  оказывается  $\sim 20\%$ . Это обстоятельство можно объяснить, во-первых, неизбежными экспериментальными погрешностями, во-вторых, недостаточным количеством экспериментальных точек на начальных участках индикаторис рассеяния и, в-третьих, малым числом самих индикаторис рассеяния при разных углах  $\varphi$  ориентации образца.

С целью дополнительного подтверждения высокого уровня коллимационного пересчета проводилось сравнение экспериментальных индикаторис рассеяния, измеренных при различных углах  $\varphi$ , с сечениями (соответствующими тем же углам  $\varphi$ ) поверхности восстановленной точечной интенсивности рассеяния. Приводимые на рис. 8 сечения относятся к методу базисных функций, а на рис. 9 — к итерационному методу. Как видно, сечения, полученные обоими методами, очень хорошо совпадают с соответствующими экспериментальными индикаторисами рассеяния.

## Литература

- [1] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays, New-York: Wiley, 1955. — 268 p.
- [2] Porod G. General Theory in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, P. 17–52.
- [3] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, P. 53–84.
- [4] Федоров Б.А. Учет коллимационных искажений при малоугловом рассеянии рентгеновых лучей. Поправка на высоту щелей // Кристаллография, 1968, Т. 13, № 5, С. 763–769.
- [5] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. 1971, V. 4(3), P. 210-223.
- [6] Сизиков В.С., Смирнов А.В., Федоров Б.А. Решение одномерной коллимационной задачи оценки рентгеновского изотропного рассеяния излучения методом итераций // Изв. вузов. Приборостроение, 2005, Т. 48, № 10, С. 44–52.
- [7] Смирнов А. В., Сизиков В. С., Федоров Б. А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций // Изв. вузов. Приборостроение, 2006, Т. 49, № 1, С. 41–47.
- [8] Захаров Д. Д., Сизиков В. С., Смирнов А. В., Федоров Б. А. Решение двумерной коллимационной задачи рассеяния рентгеновских лучей с использованием нестандартных интегральных уравнений // Научно-технический вестник СПбГУИТМО, 2006, Т. 32, С. 144-153.
- [9] Тихонов А. Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Наука, М., 1979, 284 с.
- [10] Greville T. N. E. Introduction to spline functions // In: Theory and Applications of Spline Functions. Academic Press, New York, 1969, 1-35.
- [11] Glatter O. Data Evaluation in Small Angle Scattering: Calculation Electron Density Distribution by Means of Indirect Fourier Transformation // Acta Physica Austriaca. 1977, V. 47, P. 83–102.
- [12] Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Наук. думка, Киев, 1986. — 548 с.
- [13] Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. Издательство АН СССР, М., 1963. — 372 с.
- [14] Шаташвили М. В., Ресовский А. В., Смирнов А. В., Федоров Б. А., Курындин И. С., Ельяшевич Г.К. Исследование пористых полиэтиленовых пленок методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2005, Т. 47, № 6, С. 970–977.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСВИТКОВ НА ОСНОВЕ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

И. А. Няпшаев<sup>1</sup>, Б. О. Щербин<sup>2</sup>, А. В. Анкудинов<sup>1,2</sup>, Ю. А. Кумзеров<sup>1</sup>, В. Н. Неведомский<sup>1</sup>,  
А. А. Красилин<sup>1,3</sup>, О. В. Альмяшева<sup>4</sup>, В. В. Гусаров<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический  
университет)

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

xokage@mail.ru, esenin@nxt.ru, Alexander.Ankudinov@mail.ioffe.ru,  
Yu.Kumzerov@mail.ioffe.ru, nevedom@mail.ioffe.ru, ikrasillin@gmail.com,  
almjasheva@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

### PACS 62

Методом атомно-силовой микроскопии определены жесткость и модуль Юнга природных и синтетических нанотрубок гидросиликата магния со структурой хризотила. Показаны основные факторы, влияющие на точность полученных результатов.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, хризотил, силикатные нанотрубки, модуль Юнга.

### 1. Введение

Результаты исследований по анализу влияния состава, формы, размеров нанотрубок на свойства наночастиц и содержащих их нанокомпозитов показывают перспективность использования нанотрубок для получения нанокомпозитов (см., например, работы [1-4]).

Одним из наиболее широко распространенных типов нанотрубок являются гидросиликатные наносвитки [5, 6]. В работах [7, 8] рассматривались вопросы получения нанокомпозитов, содержащих в качестве наполнителя наночастицы на основе гидросиликатов магния, с повышенными механическими и новыми функциональными свойствами, связанными, в частности, с особенностями транспортных характеристик таких материалов. Перспективным может быть и создание катализаторов на основе подобных нанокомпозитов.

Несмотря на полученные в ряде работ положительные результаты по разработке нанокомпозитов, отсутствие развитых теорий, которые могли бы описать влияние состава и строения матрицы и наноразмерных включений на свойства композиционных материалов, существенно ограничивает возможности химического конструирования подобных нанокомпозитов. В свою очередь, создание таких теорий затруднено из-за недостаточного объема экспериментальных данных о механических и функциональных характеристиках наночастиц, а перенос свойств вещества в макрообъеме на наночастицы того же состава во многих случаях не правомерен [9]. В связи с перечисленными причинами актуальным является проведение систематического исследования по изучению механических свойств нанотрубок и сравнение полученных результатов с соответствующими данными для массивных образцов того же состава.

Перспективным объектом для подобного исследования может быть нанотубулярный гидросиликат магния состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Данное вещество может находиться в форме как макроразмерных образцов на основе минерала хризотила, представляющего собой плотно упакованные пучки наносвитков, так и отдельных наносвитков того же состава. Наносвитки получают либо дезагрегацией минерала хризотила [10], либо синтезом из соответствующих реагентов в гидротермальных условиях [11].

Механические свойства наноразмерных объектов можно определять используя методы атомно-силовой микроскопии (ACM), сканирующей электронной (СЭМ) и даже оптической микроскопии [12]. В работе [13] с помощью ACM исследовались механические характеристики наносвитков состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , синтезированных гидротермальным методом. Наносвитки распылялись на специальные GaAs подложки с траншеями шириной 500-600 нм и глубиной 200-300 нм, созданными с помощью сфокусированного ионного пучка. У наносвитков, сформировавших мостики над траншеями в GaAs, измерялась латеральная жесткость. Такой вариант наномеханического эксперимента [14] позволяет существенно понизить вероятность нежелательного соскальзывания кончика зонда с наносвитка. Однако, для повышения точности измерений требуется тестировать лишь наносвитки расположенные параллельно кантилеверу, что значительно увеличивает время экспериментов. Полученные данные показали большой разброс значений модуля Юнга ( $159 \pm 125$  ГПа, [13]), который составлял почти 100%. В работе не представлены и не обсуждаются калибровочные измерения на «условно бесконечно твердом» объекте, которые могли бы выявить чисто методический вклад в ошибку. Столь большая неопределенность результатов могла происходить также и из-за того, что для отдельной нанотрубки практически невозможно контролировать точно химический состав (в частности содержание сорбированной нанотрубками из воздуха воды, других компонент газовой фазы).

Перечисленные причины инициировали проведение данного сравнительного исследования механического поведения природных и синтетических наносвитков с помощью ACM.

## 2. Экспериментальная часть

Для исследований были использованы наносвитки, полученные расщеплением пучков минерала хризотила по методике, описанной в [10]. Кроме этого, использовались наносвитки синтезированные гидротермальным методом в водном растворе, содержащем 0.5 мас. % NaOH, из аморфного  $SiO_2$  (аэросил A-300) и кристаллического  $Mg(OH)_2$  (температура синтеза – 400 °C, давление – 50 МПа, продолжительность гидротермальной обработки – 9 часов). Выбор условий синтеза осуществлялся на основе результатов работы [11], исходя из принципа формирования наиболее совершенных по строению наносвитков цилиндрической формы. Элементный состав образцов определялся методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX. Данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Структурное состояние образцов исследовалось методом рентгеновской дифрактометрии порошков (дифрактометр Shimadzu XRD 7000,  $CuK\alpha$ -излучение). Соответствующие результаты приведены на рис. 1.

Морфологические особенности и геометрические параметры нанотрубок определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводились на приборе JEOL JEM-2100F.

Для определения механических характеристик наносвитки осаждались из водной суспензии на трековые лавсановые мембранны со средним диаметром пор 0.6 мкм (см.

рис. 2). Образцы сушились в течение суток в обычных атмосферных условиях при относительной влажности около 40% и затем в этих же условиях исследовались на ACM Интегра Аура (HTMDT), с применением зондов NSG03, NSG01 и NSG10 с характерными жёсткостями  $k_C$  1.7, 5 и 12 Н/м, соответственно [15].

Для измерения механических параметров (вертикальная контактная жесткость  $k_S$ , модуль Юнга  $E_S$ ) выбирались наносвитки, образовывавшие «мостик» через пору в мембране, или нависающую над порой «консоль» (см. рис. 3). Вдоль продольной оси таких наносвитков измерялась серия ACM силовых кривых (зависимость силы  $F$ , с которой зонд давит на поверхность наносвитка, прогибая его, от вертикальной  $z$  координаты образца).

Во время измерений вертикальной жесткости наноустройства могло происходить соскальзывание зонда с образца. Момент соскальзывания, однако, фиксировался по резкому изменению наклона в нагрузочной  $F(z)$ -кривой и возникающему несовпадению нагрузочной и разгрузочной зависимостей, т.е. по появлению гистерезиса в  $F(z)$ -кривых. При наблюдении соскальзывания положение и направление линии, вдоль которой измерялась серия  $F(z)$ -кривых, корректировались, и измерения повторялись. После каждой удачной серии построения  $F(z)$ -кривых проводилось контрольное сканирование области с наноустройством, чтобы убедиться, что наносвиток не сместился относительно поры и не деформировался неупругим образом.

### 3. Результаты и их обсуждение

Данные PCMA позволяют заключить, что образцы природного и синтетического наутубулярного гидросиликата магния не содержат примесей в количестве, большем предела обнаружения метода (см. табл. 1). Следует отметить, что состав, более близкий к стехиометрическому, характерен для образцов наносвитков, полученных дезагрегацией природного минерала.

Данные рентгеновской дифрактометрии обоих типов исследуемых образцов не зафиксировали присутствия в каком-либо заметном количестве других фаз, кроме хризотила (см. рис. 1). Вместе с тем, для образца, состоящего из наносвитков, полученных синтезом в гидротермальных условиях, характерны более широкие линии рентгеновской дифракции. Это может быть связано с большей неоднородностью в их строении и значениях морфологических параметров, а также дефектностью структуры.

ТАБЛИЦА 1. Таблица 1. Состав исследованных образцов

Вещество	Элементный состав, %			Mg:Si
	O	Mg	Si	
Минерал хризотил*)	59.3±0.4	23.9±0.4	16.8±0.1	1.42±0.03
Синтетический гидросиликат магния*)	57.6±0.5	24.5±0.3	17.9±0.2	1.37±0.02
Теоретическая формула $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	64.28	21.43	14.29	1.50

Примечание: \*) данные PCMA

ТАБЛИЦА 2. Таблица 2. Размерные и механические характеристики наносвитков

Тип нанообъекта	$k_C$ , Н/м	$l$ , нм	$D$ , нм	$E_S$ , ГПа
Дезагрегированный минерал хризотил				
мостик	5.4	480	32	$60 \pm 15$
мостик	0.50	1080	32	$64 \pm 16$
мостик	2.1	630	30	$69 \pm 17$
двойной мостик	2.0	710	22/27	$99 \pm 25$
мостик	7.3	660	36	$133 \pm 33$
консоль	0.84	290	28	$227 \pm 57$
среднее значение			$29 \pm 5$	<b><math>109 \pm 64</math></b>
Синтетический гидросиликат магния				
мостик	2.5	760	31	$126 \pm 32$
мостик	0.32	1170	23	$195 \pm 49$
мостик	19	880	48	$259 \pm 65$
мостик	1.8	730	22	$318 \pm 80$
мостик	3.0	910	29	$339 \pm 85$
мостик	3.7	820	27	$407 \pm 102$
мостик	7.7	780	28	$631 \pm 158$
мостик	4.0	930	27	$642 \pm 161$
среднее значение			$29 \pm 8$	<b><math>364 \pm 189</math></b>
Природный хризотил в макросостоянии [23, 24]				160...210
Синтетический гидросиликат магния [13]				16...336
Волокна $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [25]	перпендикулярно волокну			277
	параллельно волокну			302

На АСМ изображениях (рис. 2) показана морфология природных и синтетических образцов наносвитков. Наносвитки, полученные дезагрегацией минерала хризотила, достигают в длину нескольких десятков микрон, а синтезированные из реагентов в гидротермальных условиях имеют характерный размер около одного микрона. Другим отличием образцов наносвитков, приготовленных дезагрегацией природного хризотила, является их более однородное распределение по величине внешнего диаметра, как можно заключить из анализа размерных параметров выборки наносвитков, для которых проводилось определение механических характеристик (см. табл. 2). Следует отметить, что подобные различия в геометрических параметрах наносвитков хорошо коррелируют с выводами работы [16], если учесть факт значительно большей продолжительности формирования природного минерала хризотила по сравнению с синтезированными наносвитками.

На рис. 3.б представлены  $F(z)$ -кривые, которые характеризуют две различные точки нанотрубки: в середине «мостика», когда контакт наиболее податлив, и над твердой подложкой, когда контакт наименее податлив. Локальная изгибная жесткость наносвитка вычислялась стандартным образом, также как контактная жесткость, например, на мягком полимерном образце, по следующему выражению [17]:

$$k_S = k_C \cdot \frac{S}{(S_0 - S)}, \quad (1)$$

где  $S$  и  $S_0$  — наклон  $F(z)$  на мягком образце (роль которого выполняет участок наносвитка над порой) и, соответственно, на твердой подложке (или на участке наносвитка над твердой подложкой);  $k_C$  — жесткость зонда, определяемая по алгоритму Садера [18].

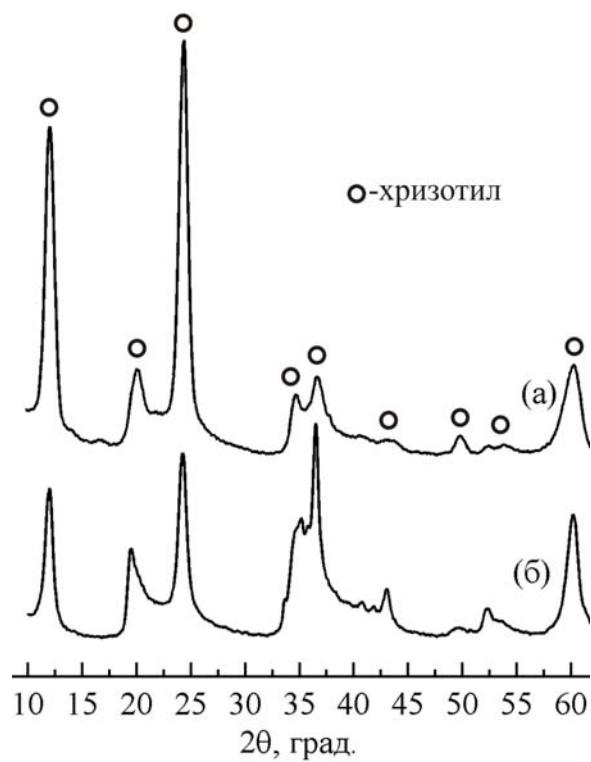


Рис. 1. Дифрактограммы природного (а) и синтетического (б) хризотила

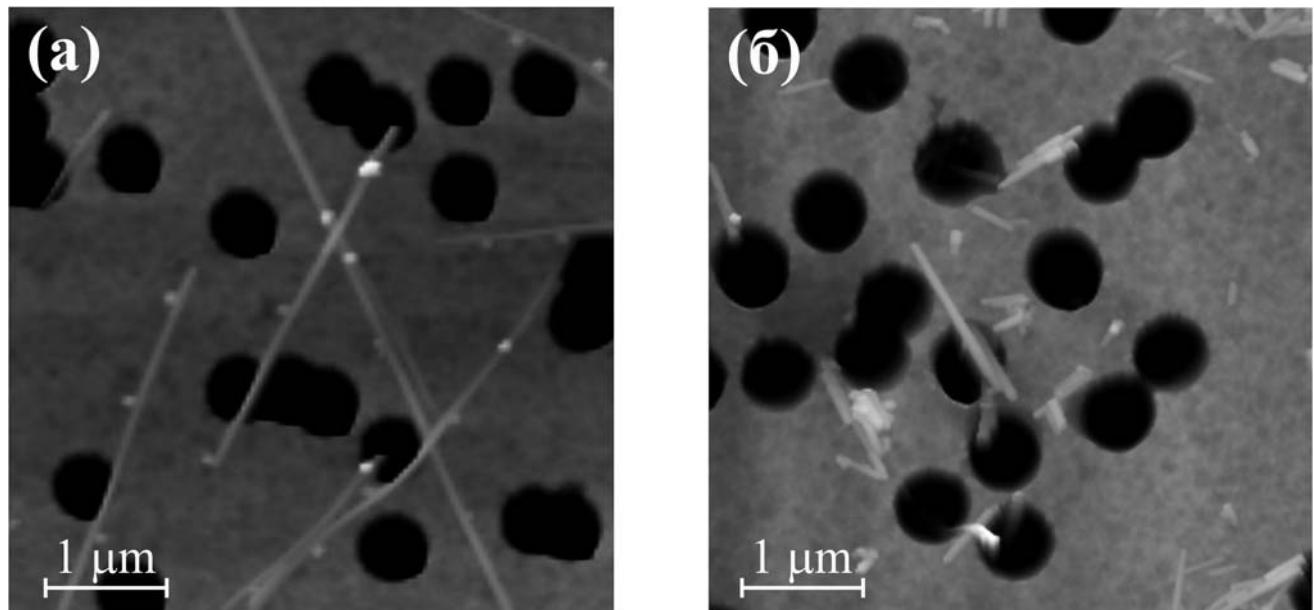


Рис. 2. Полуконтактное АСМ изображение наносвитков хризотила, осажденных на пористую мембранны: (а) природный, (б) синтетический

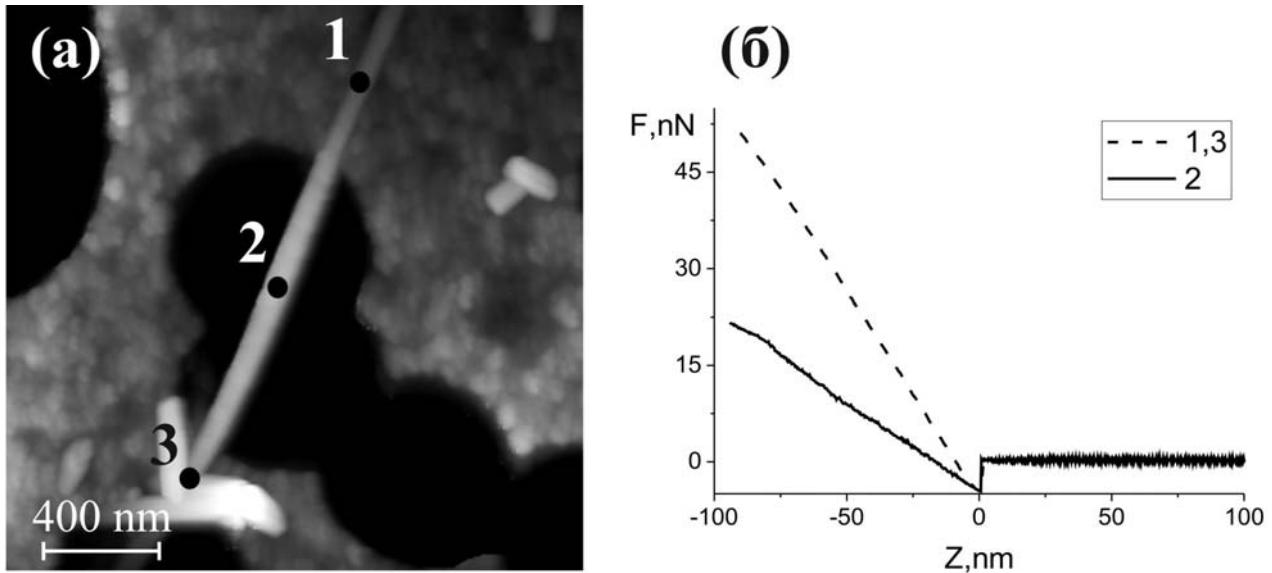


Рис. 3. а – АСМ изображение синтетического наносвитка, сформировавшего мостик над порой. Цифрами указаны точки измерения локальной жесткости, по значениям которой определялась изгибная жесткость мостика; б – Силовые кривые, измеренные в указанных на (а) точках

Модуль Юнга для нанотрубки кольцевого сечения рассчитывался по значению  $k_S$ , измеренному в середине мостика или на конце консоли, и соотношениям, следующим из теории упругости [19]:

$$E_S = \alpha \frac{k_S}{3\pi} \cdot \frac{l^3}{D^4}, \quad (2)$$

где  $\alpha = 1$  для мостика и  $\alpha = 64$  для консоли;  $l$  – длина лежащей над порой части наносвитка;  $D$  – внешний диаметр свитка.

Рассчитанные таким образом значения жёсткости и модуля Юнга для различных наносвитков представлены в табл. 2. Анализ полученных результатов показывает, что разброс значений модуля Юнга синтетических наносвитков существенно выше, чем полученных дезагрегацией природного хризотила того же состава. При этом следует отметить, что разброс значений модуля Юнга, определённых в данной работе, меньше, чем в работе [13].

Одной из причин, обуславливающих разброс величин модулей Юнга, является погрешность определения жёсткости нанотрубки, связанная с ошибками измерений параметров  $k_C$ ,  $S_0$  и  $S$ . Используя (1), а также полагая  $\sigma S_0 = \sigma S = \sigma$  (в обоих случаях ошибка определяется шумами сигнала отклонения кантилевера, DFL, пропорционального силе взаимодействия), можно получить следующее соотношение для относительной ошибки измерений  $k_S$ :

$$\frac{\sigma k_S}{k_S} = \sqrt{\left(\frac{\sigma k_C}{k_C}\right)^2 + (s) \cdot \left(\frac{\sigma}{S_0}\right)^2}, \quad (3)$$

где  $s = S/S_0$ ,  $\Phi(s) = \frac{s^2 + 1}{(s - 1)^2 \cdot s^2}$ . Функция  $\Phi(s)$  имеет минимум при значении  $s \cong 0.4534$  ( $\Phi(s)_{\min} \cong 19.63$ ), при этом также минимальна и относительная ошибка.

Согласно (3), следует учитывать два вклада в относительную ошибку измерений жесткости наноустройства: ошибку калибровки и ошибку в определении крутизны. Анализ

работ [20-22] показывает, что применение алгоритма Садера позволяет калибровать жесткость кантилевера с неопределенностью  $\sigma k_C/k_C$  на уровне 20%. Относительная ошибка измерений крутизны  $\sigma/S_0$  обычно существенно меньше. Действительно, при шуме DFL сигнала 0.2 нм, уровень относительной ошибки в 2 % при определении крутизны DFL(z) достигается для смещения образца на расстояние  $z = 10$  нм. Оба вклада создают суммарную ошибку не более 25% на отрезке значений  $s \in [0.17, 0.78]$ , когда  $\Phi(s) \leq 56$ . В соответствии с выражением (1) этот отрезок задает область значений  $k_S \in [0.2 \cdot k_C, 3.5 \cdot k_C]$ , внутри которой относительная точность измерений не превосходит 25% и, в основном, определяется ошибкой калибровки.

По аналогии с анализом ошибки измерений  $k_S$ , можно показать, что относительная ошибка единичного измерения модуля Юнга,  $\sigma E_S/E_S$ , будет определяться неопределенностью  $\sigma k_S/k_S$  при достаточно точном измерении диаметра и длины наноустройства. Например, пусть  $\sigma k_S/k_S = 0.25$ , тогда сохранение  $\sigma E_S/E_S$  приблизительно на том же уровне требует выполнения двух условий:  $\sigma l/l \ll 1/12$  и  $\sigma D/D \ll 1/16$ . Характерный диаметр поры, над которой располагается изучаемый наносвиток, составляет около 600 нм, и точность в измерении длины лучше 50 нм легко достигается. Значения поперечного размера наносвитка (диаметра) определялись по его высоте на подложке. Плоские участки трековой мембранны имеют среднеквадратичное отклонение по высоте 5 нм и зернистую структуру с характерным размером зерна около 50 нм. Поскольку типичный диаметр наносвитка 30 нм, выполнить второе условие было значительно сложнее. Измерения диаметра необходимой точности (погрешность около 1 нм) были возможны у неизогнутых прямых наносвитков, обладающих участком по крайней мере микронной длины, опирающимся на подложку. Таким образом, можно заключить, что точность определения модуля Юнга наносвитка гидросиликата магния составляет 25% вследствие в основном погрешности измерения изгибной жёсткости наносвитка, а также ошибки измерений его диаметра, вносящей второстепенный вклад в общую инструментальную погрешность.

Анализ экспериментальных данных показывает, что статистический разброс значений модуля Юнга наносвитков, как правило, существенно превышает инструментальную погрешность эксперимента. Сопоставление значений модуля Юнга отдельных наносвитков со значениями их наружного диаметра не позволяет обнаружить каких-либо корреляций (см. табл. 2). Вместе с тем, следует отметить, что меньший разброс в значениях модуля Юнга наблюдается у наносвитков, полученных дезагрегацией минерала хризотила, для которых характерен и меньший разброс в величине наружного диаметра (см. табл. 2). Возможно, различия в величине модуля Юнга определяются структурными особенностями отдельных наносвитков. В частности, существенное влияние на механические характеристики вещества, находящегося в наноразмерном состоянии, может оказывать плотность дефектов. Известно о повышении механической прочности многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых воздействию высокогенеретического электронного пучка [12]. Синтетические наносвитки гидросиликата магния могут иметь в среднем большую плотность дефектов вследствие менее продолжительного периода формирования. В таком случае различие жёсткости и модулей Юнга отдельных наносвитков в пределах одного типа обуславливается индивидуальной степенью структурной и морфологической дефектности исследуемых частиц, о чём свидетельствуют данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4).

Другой причиной большого разброса значений модуля Юнга может быть потенциально возможное заполнение внутреннего канала нанотрубок веществами различного состава, в частности, адсорбированной из воздуха водой.

Ещё одной причиной разброса может быть структурная неоднородность нанотрубок, которую сложно обнаружить при рентгеноструктурном анализе. В пользу такого предположения говорит то, что в соответствии с полученными значениями модуля Юнга наносвитки можно разбить на несколько групп. Внутри каждой такой группы значения модуля Юнга различаются слабо и лежат в пределах инструментальной погрешности.

Значения модуля Юнга, определенные для макрообразцов минерала хризотила, представляющего собой пучки сросшихся друг с другом наносвитков, лежат в областях 160-210 ГПа по данным работ [23, 24], т.е. занимают среднее положение относительно совокупности данных о значениях модуля Юнга отдельных наносвитков (см. табл. 2).

Сопоставление значений модуля Юнга магний-силикатных наносвитков, приведенных в [13] и полученных в данной работе, со значениями модуля Юнга других веществ показывает, что если средние значения  $E_S$  наносвитков лежат в области, характерной для оксидных и оксигидроксидных фаз, то минимальные и максимальные значения  $E_S$  наносвитков существенно отличаются от  $E_S$  фаз родственных по составу классов соединений и приближаются к значениям  $E_S$  полимеров (нижняя граница значений  $E_S$ ) или боридов, карбидов и нитридов (верхняя граница значений  $E_S$ ). Можно ожидать вариаций в значениях  $E_S$  наносвитков в зависимости от их морфологических и структурных особенностей. В частности, некоторое повышение модуля Юнга характерно для веществ с волокнистым строением, но обычно оно не превышает 30%, как, например, у нитрида кремния (см. табл. 2). Изменения в структуре у макроразмерных образцов, как можно заключить из анализа справочных данных, также приводят к вариациям в значениях модуля Юнга, но очень небольшим – около 10%. Большие изменения в значениях  $E_S$  у наноразмерных частиц при их структурной трансформации также маловероятны, поскольку энергия химической связи, определяющая жесткость фазы, как правило, в этом случае кардинально не меняется.

Аномально большая величина  $E_S$  для некоторых наносвитков, не характерная для рассматриваемого класса соединений, не может быть отнесена к погрешности эксперимента. В частности, формула (2) дает оценку снизу для модуля Юнга, в силу заложенного в расчет предположения о защемлении наносвитка на краях поры, а, например, переход от защемления к опирианию даст четырехкратное увеличение модуля [19]. Учет этого фактора позволяет трактовать только наблюдаемые заниженные, по сравнению с модулем Юнга в макросостоянии, значения  $E_S$ , характерные для наносвитков, полученных дезагрегацией минерала ълизотила. Однако, совместное действие всех перечисленных выше причин, по-видимому, может приводить к наблюдаемому в эксперименте разбросу значений модуля Юнга синтетических и природных наносвитков. Для получения более точных результатов необходимо как совершенствование экспериментальной методики, так и проведение прецизионного анализа строения, морфологии, дефектной структуры каждого анализируемого наносвитка.

#### 4. Заключение

В работе с помощью АСМ проведены сравнительные измерения изгибной жёсткости природных и синтетических наносвитков гидросиликата магния, расположенных над субмикронными порами на трековой мемbrane, и определены значения модуля Юнга наносвитков. Результаты измерений показали, что лишь часть наносвитков демонстрирует значения  $E_S$ , характерные для хризотила в макросостоянии. В то же время могут наблюдаться существенные отклонения, как в большую, так и в меньшую стороны от этого значения. Подобное поведение наносвитков возможно определяется совместным действием таких факторов, как погрешность при калибровке жёсткости кантилевера, влияние условий

закрепления наносвитков на краю поры, различия в строении и морфологических параметрах наносвитков, в степени дефектности отдельных наносвитков, в характере и степени заполнения их внутреннего канала, а также химического состава и строения заполняющего вещества.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (ГК № 16.516.11.6073), а также поддержана грантом РФФИ 09-01-00623-а и грантом научной школы РФНШ-3306.2010.2.

## Литература

- [1] Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. Успехи химии, 2000, 69(1), 60-89.
- [2] Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. Успехи химии, 2002, 71(3), 203-224.
- [3] Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование. Успехи химии, 2005, 74(7), 651-685.
- [4] Енишин А.Н., Ивановский А.Л. Нанотубулярные композиты: моделирование капиллярного заполнения нанотрубок дисульфида молибдена молекулами TiCl<sub>4</sub>. Наносистемы: физика, химия, математика, 2010, 1(1), 63-71.
- [5] Roy D.M., Roy R. An Experimental Study of the Formation of Synthetic Serpentines and Related Layer Silicate Minerals. Am. Mineral., 1954, 39, 957-975.
- [6] Tenne R. Inorganic Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles. Nat. Nanotechnol., 2006, 1, 103-111.
- [7] Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В. Нанокомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии. Журн. прикл. химии, 2007, 80(12), 2064-2070.
- [8] Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Otaigbe J.U., Korytkova E.N., Almjasheva O.V., Gusalov V.V. Effects of Nanofiller Morphology and Aspect Ratio on the Rheo-Mechanical Properties of Polyimide Nanocomposites. Express Polymer Lett., 2008, 2(7), 485-493.
- [9] Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Особенности расчёта изгибной жёсткости нанокристаллов. ДАН, 2002, 385(4), 494-496.
- [10] Kumzerov Y., Vakrushev S. Nanostructures Within Porous Materials. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (Nalwa H.S. ed.). American Scientific Publishers, 2004, 811-849.
- [11] Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Формирование нанотрубок состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в гидротермальных условиях. Физ. и хим. стекла, 2004, 30(1), 72-78.
- [12] Kis A. Mechanical Properties of Mesoscopic Objects. Thesis for the degree of Doctor of Science. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2003, 166 p.
- [13] Piperno S., Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Popovitz-Biro R., Wagner H.D., Tenne R., Foresti E., Lesci I.G., Roveri N. Characterization of Geoinspired and Synthetic Chrysotile Nanotubes by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy. Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 3332-3338.
- [14] Wu B., Heidelberg A., Boland J.J. Mechanical Properties of Ultrahigh-strength Gold Nanowires. Nat. Mater., 2005, 5, 525-529.
- [15] Standart AFM Probes. 2011. (<http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden.html>).
- [16] Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Свitenков А.И., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В. Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой. ДАН, 2009, 429(2), 185-186.
- [17] Clifford C.A., Seah M.P. Quantification Issues in the Identification of Nanoscale Regions of Homopolymers Using Modulus Measurement via AFM Nanoindentation. Appl. Surf. Sci., 2005, 252(5), 1915-1933.
- [18] Sader J.E. Frequency Response of Cantilever Beams Immersed in Viscous Fluids with Applications to the Atomic Force Microscope. J. Appl. Phys., 1998, 84, 64-76.
- [19] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VII. Теория упругости. - 5-е изд., стереот. ФИЗМАТЛИТ, М., 2003, 264 с.
- [20] Burnham N.A., Chen X., Hodges C.S., Matei G.A., Thoreson E.J., Roberts C.J., Davies M.C., Tendler S.J.B. Comparison of Calibration Methods for Atomic-Force Microscopy Cantilevers. Nanotechnology, 2003, 14, 16.
- [21] Matei G.A., Thoreson E.J., Prattand J.R., Newell D.B., Burnham N.A. Precision and Accuracy of Thermal Calibration of Atomic Force Microscopy Cantilevers. Rev. Sci. Instrum., 2006, 77, 083703 - 083703-6.

- [22] Cumpson P.J., Clifford C.A., Portoles J.F., Johnstone J.E., Munz M.. Cantilever Spring Constant Calibration in Atomic Force Microscopy. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques, (Bhushan B., Fuchs H., Tomitori M. ed.). Springer Berlin Heidelberg, 2008, 289-313.
- [23] Чемякина Н.А., Иванов В.В.. Использование хризотилового волокна в пенобетонах. Экспозиция, 2007, 9(29), 6-7.
- [24] Соколов П.Н. Производство асбестоцементных изделий. Высш. шк., М., 1970, 288 с.
- [25] Андриевский Р.А. Прочность тугоплавких соединений. Металлургия, М., 1974, 232 с.

## ABOUT THE INFLUENCE OF AUTOMOTIVE BRAKE PAD COMPOSITION ON FRICTIONAL PERFORMANCE. RESULTS OF NANO-SCALE MODELING

A. I. Dmitriev<sup>1</sup>, W. Österle<sup>2</sup>, H. Kloss<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

<sup>2</sup>Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany

dmitr@ispms.tsc.ru

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

The main problem in manufacturing friction materials is still a lack of sufficient information about the processes occurring in the surface layers of contacting bodies. This is due to the complexity of the processes which are taking place during friction and wear and by interdependency of mechanisms at various scale levels. This also may partly explain the complexity of structure of the composite materials which are used as brake pads, because a wide range of requirements have to be satisfied for modern braking systems. How variations of material composition affect the frictional characteristics of the friction pair is still an area of intense research. The present study used a computational method of the discrete approach — a method of movable cellular automata — to investigate the interaction of nano-scale features which are typical for the pad-disc-interface during automotive braking. The results can be useful for understanding the features of interaction of materials and control their performance properties.

**Keywords:** nanotribology, primary contacts, friction layer, modeling, movable cellular automata method.

### 1. Introduction

Since commercial brake pads usually are distinguished by very complicated formulations and the third body is formed by compaction of wear debris, its chemical composition usually is more complicated than the ones observed for the former applications [1, 2]. In fact, third bodies produced during braking contain chemical elements from all ingredients of the pad formulation in addition to iron oxide from the cast iron brake disc mixed on a nanoscopic scale with grain sizes between 10 and approximately 100 nm depending on the type of ingredient. This can be seen most clearly by sampling wear particles emitted during a braking simulation in a test rig into size classes <1000 nm and subsequent investigation in an analytical transmission electron microscope (TEM) [3]. The same nanostructure was observed at the surfaces of pads and discs, proving that tribofilms are formed on both sides by compaction of wear debris. The films are discontinuous and usually about 100 nm thick. This finding inspired us to simulate the sliding behaviour of single asperity contacts covered by such friction layers with a granular computer model choosing a cell size of 10 nm, according to the smallest detected grain size of the experimentally observed nanostructure. In a recent review paper [4] we described friction and wear mechanisms taking place at different length scales during dry friction in automotive braking. The present paper will recapitulate the essentials for the simulation of smooth sliding conditions at a constant friction level with the method of movable cellular automata. Furthermore, an extension of the model will be presented by regarding more complicated material combinations in respect to type and size of automata, thus resembling more the real nanostructures observed experimentally.

Table 1. Parameters of model materials

	Young modulus E, GPa	Poisson ratio $\nu$	Elastic limit $\sigma_{y1}$ , MPa	Yield strength $\sigma_{y2}$ , MPa	Ultimate tensile strength $\sigma_s$ , MPa	Strain at $\sigma_{y2}$ $\epsilon_{y2}$	Breaking strain $\epsilon_s$
Ferritic steel	206	0.28	450	500	550	0.04	0.106
Pearlitic steel	206	0.28	520	800	920	0.04	0.106
Iron oxide	380	0.3	290	305	340	0.008	0.009
Graphite	20	0.3	15	35	45	0.05	0.15
Copper	125	0.35	350	390	430	0.03	0.11
Soft copper	120	0.35	175	185	215	0.03	0.11
SiC	150	0.35	3000	4325	5000	0.06	0.18

## 2. MCA setup description

Theoretical investigation was carried out on the basis of modeling by the method of movable cellular automata (MCA). This choice was determined by the features of the MCA method to simulate such complicated processes as: mass mixing, damage generation and accumulation and so on. The formalism of the MCA method has already been described in [5]. The scheme of chosen two-dimensional setup is depicted in Fig. 1. It simulates a primary contact site according to Eriksson et al. [6], which is realized on the scale of the order of 1 micron. From pad side is a steel fibre as supporting substrate material. The supporting material on the disc side is pearlitic steel which is the matrix of cast iron. The free surfaces of both contacting bodies (first bodies) were covered with an oxide film consisting of nanoparticles of iron oxide and inclusions of solid lubricant. All previous simulations were based on the assumption that the solid lubricant had properties similar to graphite. Then we check the impact of substitution of graphite inclusions by soft nanoparticles of copper. All parameters of model materials are summarized in Table 1.

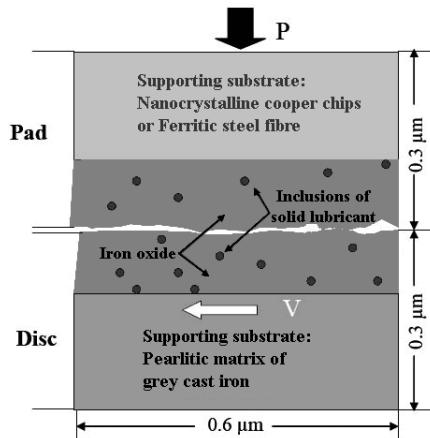


Fig. 1. Schematic presentation of the modelled pad-disc interface.

The following boundary conditions for modelling were used. A constant sliding velocity ( $V$ ) equal to 10 m/s was applied on all particles of the bottom layer of the disc. At the same time their position in vertical direction was fixed. A constant normal force corresponding to the contact pressures in the range between  $P = 15$  MPa and  $P = 50$  MPa for different calculations was acted upon all the elements of the upper layer of pad. For both types of loading a linear procedure of value increasing was used with the following scheme. Initially the surfaces of pad and disc were separated. Then the loading with increasing velocity was applied on the particles of the bottom layer of the disc. Normal pressure was applied on the pad after all particles of

the disc (not only layer under loading) reach the maximum value of sliding velocity. Periodic boundary conditions were applied along the sliding direction. So, the number of particles was constant in the simulation, only redistribution of particles in the contact zone was studied. A surface profile with roughness on the nanometer scale was set deliberately prior to simulation. As shown previously, this setting exerts no major impact on the results of simulation [4, 5]. The model calculates position and binding state of each automaton (particle) as well as resulting tangential forces or Coefficients of Friction (CoF) at the micro-contact for each time step.

### 3. Pressure dependency of a basic model structure

The main results of previous studies can be summarized as follows [4]: Neither metal-on-metal contacts nor oxide-on-oxide contacts provide stable friction conditions and a coefficient of friction (COF) around 0.4 which is desired for braking. A certain amount of soft inclusions within a rather soft but brittle oxide, like magnetite, is essential for achieving the desired properties. A prerequisite for smooth sliding behaviour is that a mechanically mixed granular layer (MML) is formed at the interface between the two first bodies. It has been shown that a volume fraction of at least 10 vol. % of soft nanoparticles (graphite in this case) is needed to form a MML irrespective of the applied pressure. Increasing the volume fraction of soft inclusions leads to a decrease of the COF. Since for braking we need smooth sliding, but a COF as high as possible, the fraction of soft particles should not be increased much beyond 10 vol %. A value of 13 vol % has proved to provide an optimum for both, smooth sliding and acceptable friction level. Although it would be most desirable for braking to have smooth sliding conditions and a COF irrespective of the applied pressure, a certain impact of pressure on structure formation and COF is unavoidable. This is demonstrated by Fig. 2 which shows the structures formed during simulation while applying different amounts of normal pressure. It can be seen clearly in Fig. 2 that, irrespective of applied pressure, there is always a zone of unlinked particles at the interface between the two third body layers (orange and green). This zone of unlinked particles originating from both third body films is the MML already mentioned at the beginning of this section. It is quite clear that the thickness of the MML depends on the applied pressure. This dependency is shown quantitatively in Fig. 3. The lowest pressure applicable in the model is 17.5 MPa for the structure with 13 % graphite and 7.5 MPa for a structure with 17.5 % graphite [4]. This is a quite large value compared to the nominal pressure in the range of 1-4 MPa which usually is applied during braking. We must keep in mind that we are considering micron-sized asperity contacts in the model. Therefore a factor of 10 compared to nominal pressure, which is related to the whole pad area, is reasonable. Furthermore, it should be mentioned that a constant sliding velocity of 10 m/s was maintained during modelling and that the time step of modelling of such nanostructures is of the order of  $10^{-13}$  s, whereas the total time of one simulation was approximately  $5 \times 10^{-7}$  s.

The impact of pressure on MML-thickness does also affect COF-values which are calculated during modelling for each time step. This is shown in Fig. 4. The decrease of the COF-value with increasing pressure can be attributed to the increasing thickness of a quasi-fluid granular layer [7], which provides velocity accommodation between the fixed pad and rotating disc.

### 4. Effect of additional soft particles of larger size

Larger particles were defined as clusters of the basic nanoparticles with linked states to their neighbours. Soft copper as defined in [5] was selected as soft ingredient, because such species was observed experimentally in the third body of automotive brakes. Complete substitution of graphite nanoparticles with the copper clusters did not yield stable sliding conditions,

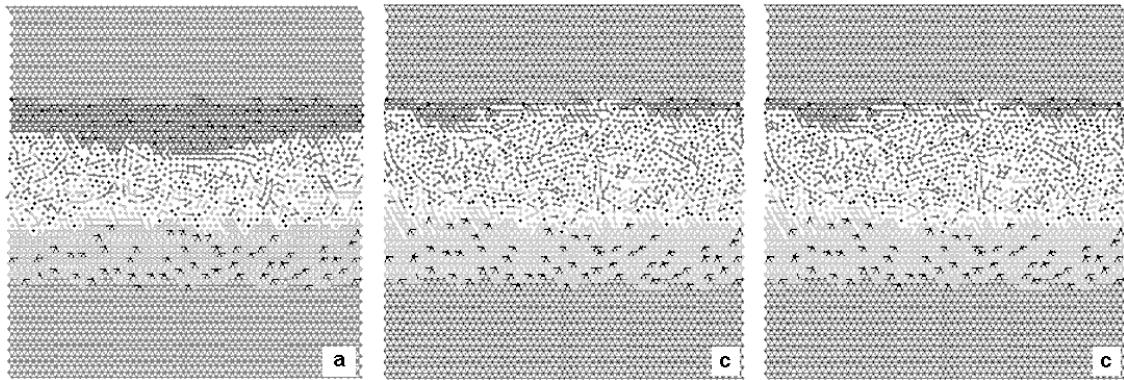


Fig. 2. Pressure dependency of the basic model structure after sliding simulations. The value of normal pressure: a) 17.5MPa; b) 26.3MPa; c) 30.0MPa.

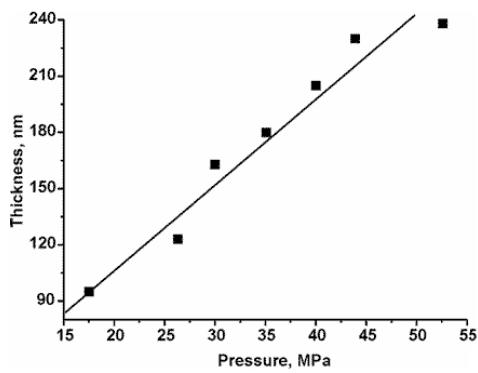


Fig. 3. MML-thickness of basic model structure as function of pressure

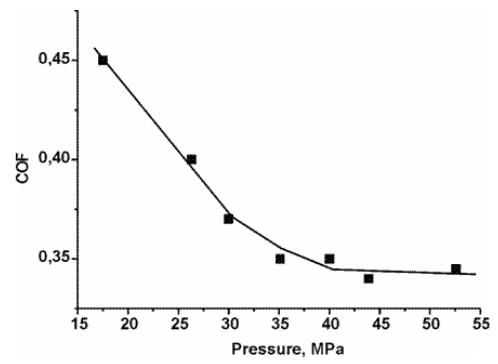


Fig. 4. COF of basic model structure as function of pressure

although breaking of links within the clusters and the release of single copper nanoparticles at the interface occurred during the simulation. But, since the soft particles were not distributed homogeneously in the third body, the formation of a mixed layer together with unlinked oxide particles did not take place.

On the other hand, if only half of the graphite particles of the basic structure were substituted by the copper clusters, a MML was formed and stable sliding conditions were achieved. This is shown in Fig. 5a and 5b, respectively. The copper clusters, still visible within the lower unaffected third body layer, are shown in magenta, and it is obvious that a MML has formed in which oxide, graphite and copper nanoparticles are distributed homogeneously. The corresponding COF-evolution during the simulation is shown by the black band and green curve in Fig. 5b, displaying momentary and averaged COF-values, respectively. A completely different behaviour was obtained with third body layers containing only 5 % graphite nanoinclusions without additional copper clusters. In this case no MML was formed (Fig. 6a) and COF-fluctuations between successive time steps remained high (Fig. 6b).

## 5. Effect of additional hard particles of larger size

The next step towards a more complicated nanostructure, albeit quite realistic with respect to experimentally observations, is to introduce a certain amount of hard particles into the basic model structure. We selected SiC as hard particles because the stress-strain behaviour of this

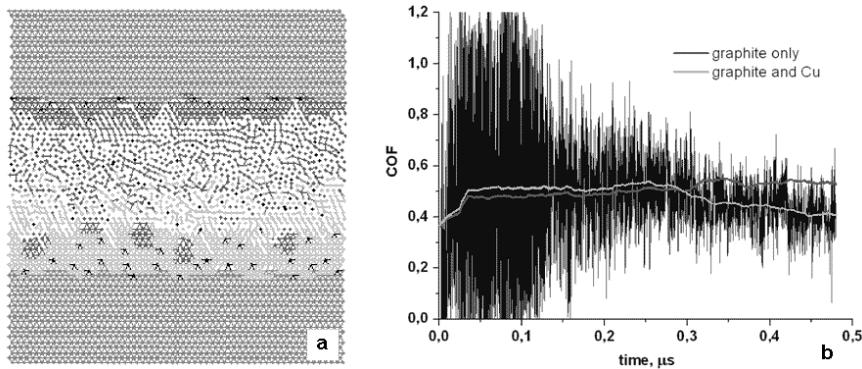


Fig. 5. a) Structure formation during sliding simulation for third body layers with 5.5 % graphite and 7.5 % coarse copper particles ( $P=30$  MPa); b – Corresponding COF-evolution.

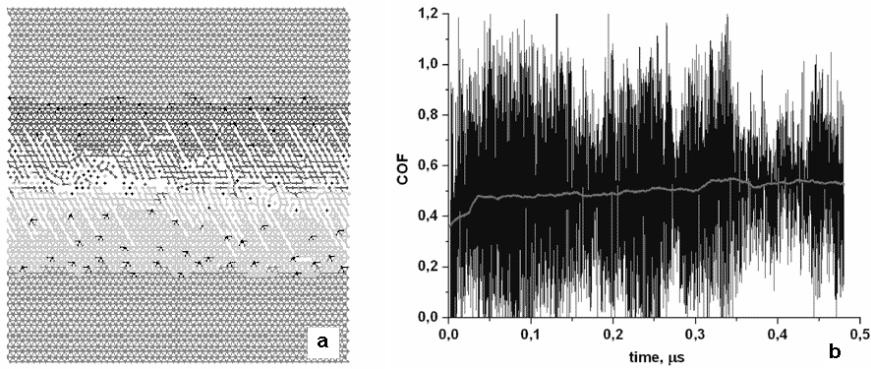


Fig. 6. a) Structure formation during sliding simulation for third body layers with 5.5 % graphite only ( $P=30$  MPa); b – Corresponding COF-evolution.

material is well known from nanoindentation measurements not only at ambient but also at elevated temperatures [8]. Although SiC clusters were built in the same way as the copper clusters of the previous section, they behaved completely different during sliding simulation, as shown in Fig. 7. Because of the high mechanical strength of SiC, the bonds between adjacent nanoparticles within a SiC cluster (magenta colour) are not broken, while the oxide matrix, weakened by the graphite nanoparticles, forms the same granular layer as without SiC addition. Since a well developed MML with embedded SiC clusters was formed, smooth sliding with reduced COF fluctuations between adjacent time steps can be expected. This is shown in Fig. 8, where the scatter band of instantaneous COF-values corresponds to the structure with 4.8 % SiC. Similar results were obtained with 10 % SiC clusters. The coloured curves show average COF-values for the different model structures. A slight increase of the stationary COF-level while adding SiC clusters to the basic structure is revealed, but no significant difference between 4.8 and 10 % SiC is observed. Further simulations based on mechanical properties of SiC at elevated temperatures also did not change the results significantly (not shown here). This is because SiC is a hard material compared to magnetite even at 800°C. Fig. 9 provides an overview on the impacts of pressure and nanostructure on steady-state COF-values as determined by our model. Obviously, the pressure dependency of COF is not changed by adding hard particles, provided that these particles are small enough to be incorporated in the MML which forms during sliding simulation. Nevertheless the COF-level is increased over the whole range of applied pressures.

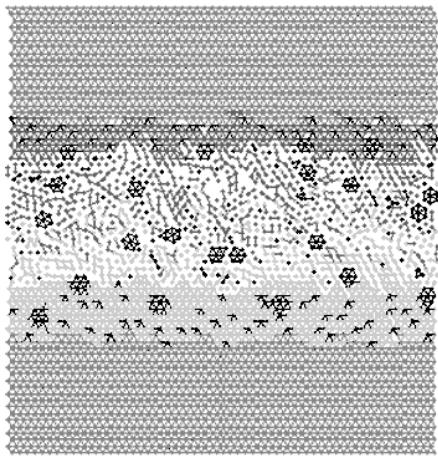


Fig. 7. Structure formation during sliding simulation for third body layers with 13 % graphite and additional coarse SiC particles ( $p = 35$  MPa)

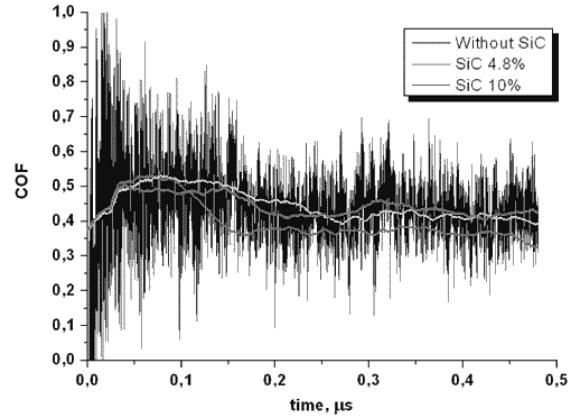


Fig. 8. COF-evolution of third body layers with 13 % graphite and additional coarse SiC particles ( $p = 35$  MPa)

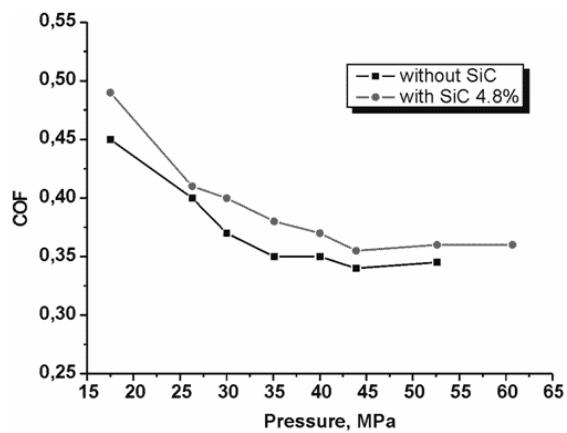


Fig. 9. Impact of SiC addition to pressure dependency of COF for friction layers with 13 % graphite

## 6. Conclusion

Owing to modelling, the role of solid lubricant inclusions in metal oxide based surface films can be assessed much better now. In particular, it has been shown that a homogeneous distribution of at least 10 vol % of soft nanoparticles is sufficient to provide smooth sliding conditions. Inhomogeneous distribution of the same amount of particles in the form of clusters would not be sufficient to initiate smooth sliding, but since the clusters are broken into their constituents easily, the number of effective nanoparticles will increase during tribological stressing, and, if the volume fraction is high enough, a solid lubricant film may form at the surface. Anyway, in the case of low volume fractions of the order of 10 %, a combination of single nanoparticles and clusters shows the same smoothing effect as a homogeneous distribution of the same volume fraction of single nanoinclusions. Thus we can conclude that as long as a certain amount of about 5 % of soft nanoadditions is available, the size of additional solid lubricant additions is not relevant, but only its volume fraction. The additional solid lubricant constituent

will be crushed down to nanometric size and mixed with released oxide particles within the MML forming at the interface of the tribological couple. Thus one of the features which determine the COF of a micro-contact is the volume fraction of the soft ingredient in its third body layer. In respect to braking this finding is quite important because both types of solid lubricant inclusions i.e. graphite nanoparticles of 10 nm size and copper nanoparticles of 100 nm size were observed experimentally. Whereas soft constituents from first bodies will be transformed to nanoparticles easily, the same can not be expected for hard particles. In fact, this was revealed by the model as well. Although bonds between automata of the hard material forming clusters of hard particles are not broken, the bonds between elements at the cluster surface and adjacent third body matrix as well as within the third body itself are broken during sliding simulation, at least within a narrow zone at the interface. Thus a granular layer providing velocity accommodation can form, provided that the diameter of hard particle clusters is not larger as the MML-thickness. This scenario, revealed by modelling, correlates with experimental observations at third body layers of brakes which showed hard particles of various sizes.

### Acknowledgements

Financial support for this work was obtained by German Research Foundation contract No. OS 77/18-1 and Russian Science Support Foundation, program of the specialized branches of RAS, project No. 13.13.3 and program No. 127 of SB RAS with exterior organization.

### References

- [1] Rigney D.A., Hammerberg F.E. Unlubricated sliding behaviour of metals // *MRS Bull.*, 1998. P. 32–36.
- [2] Singer I.L. How third body processes affect friction and wear // *MRS Bull.*, June, 1998. P. 37–40.
- [3] Österle W., Bresch H., Dörfel I., Fink C., Giese A., Prietz C., Seeger S., Walter J. Examination of airborne brake dust // In: Proc. 6th European Conf. on Braking, JEF 2010, Lille, France, November, 24-25, 2010. P. 55–60.
- [4] Dmitriev A.I., Österle W. Modeling of brake pad-disc interface with emphasis to dynamics and deformation of structures // *Tribol. Int.*, 2010. V. 43. P. 719–727.
- [5] Österle W., Prietz C., Kloss H., Dmitriev A.I. On the role of copper in brake friction materials // *Tribol. Int.*, 2010. V. 43. P. 2317–2326.
- [6] Eriksson M., Bergmann F., Jacobson S. On the nature of tribological contact in automotive brakes // *Wear*, 2002. V. 252. P. 26–36.
- [7] Popov V.L., Psakhie S.G., Dmitriev A.I., Shilko E. Quasi-fluid nano-layers at the interface between rubbing bodies: Simulations by MCA // *Wear*, 2003. V. 254. P. 901–906.
- [8] Milman Y.V., Gridneva I.V., Golubenko A.A. Construction of stress-strain curves for brittle materials by indentation in a wide temperature range // *Science of Sintering*, 2007. V. 39. P. 67–75.

# ANALYTICAL EXPRESSIONS FOR BULK MODULI AND FREQUENCIES OF VOLUMETRICAL VIBRATIONS OF FULLERENES $C_{20}$ AND $C_{60}$

O. O. Kovalev<sup>1</sup>, V. A. Kuzkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Institute for Problems in Mechanical Engineering, RAS, Saint-Petersburg, Russia

kovalevoleq@gmail.com, kuzkinva@gmail.com

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

In the present paper simple analytical expressions connecting bulk moduli for fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  with stiffness of interatomic bond and geometrical characteristics of the fullerenes are derived. Ambiguities related to definition of the bulk modulus are discussed. Nonlinear volumetrical deformation of the fullerenes is considered. Pressure-volume dependence for the fullerenes under volumetrical compression are derived. Simple analytical model for volumetrical vibrations of the fullerenes is proposed. The expression connecting frequencies of volumetrical vibrations for fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  with parameters of interatomic interactions are obtained.

**Keywords:** fullerenes, bulk modulus, vibrations, eigenfrequency, natural frequency.

## 1. Introduction

The discovery of unique physical and mechanical properties of fullerenes in the end of XXth century [1] have strongly increased scientific interest to these carbon nanostructures. The fullerenes are closed spheroidal surfaces, made of pentagons and hexagon with carbon atoms in tops. During the last several decades a great number of fullerenes have been synthesized [2, 3]. However it is notable that only two of them,  $C_{20}$  and  $C_{60}$ , have perfect geometrical shape (dodecahedron and truncated icosahedron respectively). Due to the small size of fullerenes experimental investigation of their physical and mechanical properties is still a challenge problem for the modern physics. That is why only few characteristics of fullerenes can be measured. In the case when experimental methods are not applicable, computer simulation becomes almost the only method for investigation. The main methods for computer simulation of nanostructures are classical [4] and *ab initio* [5] molecular dynamics (MD). A great number of papers is devoted to both classical and *ab initio* MD simulation of fullerenes [6, 7]. Though computer simulations allow to overcome many limitations of real experiment, they are still not a “panacea”. In particular, results of computer simulations require verification and validation. In this situation simple analytical models allowing to check the quality of the results are very important [8].

In the present paper simple analytical formulas for equivalent bulk moduli of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  are derived. The following definition for bulk modulus is used. A bulk modulus of the fullerene is a proportionality factor between the pressure exerted on the fullerene and relative change of volume in case of small volumetric deformations [8]. The ambiguity of definition for the pressure exerted on the fullerene is discussed. Three definitions of the pressure, differing in the way of calculation of the equivalent surface area of the fullerene, are considered. Analytical expressions connecting bulk moduli of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  with micro- parameters (bond stiffness, bond length, etc.) are derived. The expressions are compared with a result of paper [8]. Bulk moduli of the fullerenes are calculated for different values of bond stiffness reported in

literature. The dependence of pressure on volumetrical deformation of the fullerene is derived in the case of large deformations. Linearized equation of volumetrical vibrations of the fullerenes is presented. Corresponding eigenfrequency is calculated. The comparison with experimental data [10] is discussed.

## 2. Linear volumetrical deformation of fullerenes $C_{20}$ and $C_{60}$

Let us assume that pressure exerted on the fullerene is carried out by the external forces of magnitude  $F$  acting on each carbon atom. Forces are directed to the center of the molecule. Consider the case of small volumetrical deformations. In this case angles between atoms do not change during the deformation. Then forces acting between atoms depend on interatomic distances only. Let us assume that atoms in the fullerene interact via pair central forces proportional to deformation of the bond. From the symmetry reasons all atoms in the fullerene are equivalent. Therefore the reasoning is carried out for one specific atom. Using symmetry one can show that equation of equilibrium for the given atom in a projection to direction of corresponding external force has the following form

$$F = -3ka_0\varepsilon\cos\alpha, \quad (1)$$

where  $\alpha$  is an angle between the external force and direction of the bonds ( $\alpha$  is identical for all bonds of the given atom);  $k$  is a stiffness of the bond;  $\varepsilon$  is a relative deformation of the bond;  $a_0$  is an equilibrium bond length. It is important to note that the angle  $\alpha$  doesn't change in the course of deformation. Let us use the expression connecting deformation of the bond  $\varepsilon$  and volumetrical deformation  $\Delta V/V_0 = (V - V_0)/V_0$ , where  $V$  and  $V_0$  are volumes of the fullerene in deformed and undeformed states. In the case of small deformations the expression has form

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx 3\varepsilon. \quad (2)$$

Substituting expression (2) into formula (1) one obtains

$$F = -ka_0\cos\alpha \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (3)$$

Let us define the pressure acting on fullerene as follows

$$P \stackrel{\text{def}}{=} \frac{NF}{S} \approx -\frac{Nka_0\cos\alpha}{S_0} \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (4)$$

where  $N$  is a number of carbon atoms in the fullerene ( $N=20$  for  $C_{20}$  and  $N=60$  for  $C_{60}$ ),  $S_0$  is an equivalent surface area of the fullerene in undeformed state. Thus, one have the following expression for bulk moduli of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$

$$B = N \frac{a_0 k \cos\alpha}{S_0}. \quad (5)$$

Note that equivalent surface area  $S_0$  in formulas (4), (5) is in principle not unique. Therefore in the present paper three different definitions of  $S_0$  are considered: area of the inscribing sphere, area of the circumscribing sphere and the surface area (the area of dodecahedron and truncated icosahedron respectively). Geometrical characteristics of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  required for calculation of the bulk modulus are presented in Table 1. Using the characteristics, bulk moduli of the fullerenes are calculated for different values of  $S_0$  (see Table 2). The following value of bond length is used:  $a_0 = 0.1433$  nm. Values of bond stiffness  $k$ , presented in Table 2, are taken from the paper [8]. Different values corresponds to different types of experiments (see paper [8] for details). Note that maximal difference between values of  $k$  is approximately 17%. One can see from Table 2 that bulk modulus  $B$  of fullerene  $C_{20}$  is approximately twice larger than the similar value for fullerene  $C_{60}$ . The value of bulk modulus essentially depends on a choice of the

Table 1. Geometrical characteristics of undeformed fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$ . Here  $R_c, S_0^c$  are radius and surface area of the sphere circumscribed around the fullerene,  $R_i, S_0^i$  are radius and surface area of inscribed sphere,  $S_0^p$  is a surface area of corresponding polygon.

	$C_{20}$		$C_{60}$	
	Formula	Value	Formula	Value
$R_c$	$a_0/(2\cos\alpha)$	0.201 nm	$a_0/(2\cos\alpha)$	0.355 nm
$R_i$	$a_0\sqrt{10(25 + 11\sqrt{5})}/20$	0.160 nm	$3a_0\sqrt{3}(3 + \sqrt{5})/12$	0.325 nm
$S_0^c$	$4\pi R_c^2$	0.507 nm <sup>2</sup>	$4\pi R_c^2$	1.58 nm <sup>2</sup>
$S_0^i$	$4\pi R_i^2$	0.320 nm <sup>2</sup>	$4\pi R_i^2$	1.33 nm <sup>2</sup>
$S_0^p$	$3a_0^2\sqrt{5(5 + 2\sqrt{5})}$	0.424 nm <sup>2</sup>	$15\left(2\sqrt{3} + \operatorname{ctg}\frac{\pi}{5}\right)a_0^2$	1.49 nm <sup>2</sup>
$\cos\alpha$	$\frac{2}{\sqrt{3}(1 + \sqrt{5})}$	0.357	$\sqrt{\frac{1+2\cos\frac{3}{5}\pi}{10+2\cos\frac{3}{5}\pi}}$	0.202

Table 2. Stiffness of the bond and bulk moduli of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$

Area	Bond stiffness, N/m	bulk modulus $B$ , GPa	
		fulleren $C_{20}$	fulleren $C_{60}$
circumscribed sphere	762	1538	834
	708	1429	775
	672	1356	736
	660	1332	723
	635	1282	695
inscribed sphere	762	2436	997
	708	2263	926
	672	2148	879
	660	2110	863
	635	2030	830
polyhedron	762	1838	887
	708	1708	824
	672	1621	782
	660	1592	768
	635	1532	739

equivalent surface area  $S_0$ . Maximum difference between values  $B$ , calculated for different  $S_0$ , is 37% for  $C_{20}$  and 16% for  $C_{60}$ . Note that the values of bulk modulus of fullerene  $C_{60}$ , presented in Table 2, do not coincide with results of paper [8]. In paper [8] another definition for pressure acting on the fullerene was used. It was assumed that pressure is carried by normal forces distributed on a surface of the truncated icosahedron. Obviously the given way of loading can not be realized in practice. Therefore physical meaning of the definition used in paper [8] is not clear.

### 3. Nonlinear volumetrical deformation of fullerenes $C_{20}$ and $C_{60}$

Let us consider nonlinear deformation of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$ . Assume that compression of the bond is described by pair potential  $U$ . Also assume that pressure is carried out by

external forces of value  $F$ , acting on all carbon atoms. Forces are directed to the center of the molecule. Then the projection of equilibrium equation for some specific atom on the directions of corresponding external force has the following form

$$F + 3U'(r)\cos\alpha = 0, \quad (6)$$

where  $r$  is a distance between the nearest neighbors in the fullerene. Resolving the given equation with respect to  $F$  and substituting the result onto definition for pressure (4) one obtains

$$P\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{3Na_0\cos\alpha}{S_0} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} U'\left(a_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right), \quad (7)$$

Here the following identities are used  $r = a_0(V/V_0)^{\frac{1}{3}}$ ,  $S = S_0(V/V_0)^{\frac{2}{3}}$ , where  $S$  is a surface area of the fullerene in the deformed state. Formula (7) defines pressure-volume dependence for the fullerene in the case of large volumetrical deformations. For example, let us calculate this dependence for Lennard-Jones potential

$$U(r) = D \left[ \left(\frac{a_0}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \right], \quad (8)$$

where  $D$  is a bond energy,  $a_0$  is an equilibrium distance between atoms in the fullerene. Substituting (8) into (7) one obtains

$$P\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{Nka_0\cos\alpha}{2S_0} \left(\frac{V_0}{V}\right)^3 \left[ \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - 1 \right], \quad (9)$$

where the well-known relation between bond energy and stiffness for Lennard-Jones potential  $D = ka_0^2/72$  was used. Linearizing formula (9) for the case of small deformations one can obtain the expression for bulk modulus that exactly coincides with formula (5).

#### 4. Volumetrical oscillations of fullerenes $C_{20}$ and $C_{60}$

Let us calculate the frequency of small volumetrical vibrations of fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$ . Assume that atoms in the fullerene interacts via linear pair central forces. Only interactions between the nearest neighbors are taken into account. Then equation of motion for some specific atom in the fullerene has the following form

$$m \ddot{\mathbf{r}}_0 = k \sum_{i=1}^3 (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0), \quad (10)$$

where  $m$  is a mass of carbon atom,  $\mathbf{r}_0$  and  $\mathbf{r}_i$  are radius-vectors of the specific atom and its neighbor number  $i$  with respect to the center of the fullerene. In the case of volumetrical vibrations radius-vectors can be represented in the following form  $\mathbf{r}_i = r_0 \mathbf{e}_i$ ,  $i = 0, \dots, 3$ . Substituting these expressions into equation of motion (10) one obtains

$$m \ddot{r}_0 \mathbf{e}_0 = kr_0 \sum_{i=1}^3 (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_0) \Rightarrow m \ddot{r}_0 = -3kr_0(\cos(2\alpha) + 1). \quad (11)$$

where the identity  $\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_i = -\cos(2\alpha)$ ,  $i = 1..3$  was used. Then equation of motion takes simple scalar form

$$m \ddot{r}_0 + 6k\cos^2\alpha r_0 = 0. \quad (12)$$

Therefore the eigenfrequency of volumetrical vibrations of the fullerenes is determined by the following expression

$$\omega = \sqrt{\frac{6k}{m}} \cos\alpha. \quad (13)$$

One can see that the only difference between values of  $\omega$  for fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  is in the value of angle  $\alpha$ . Let us calculate the frequencies assuming that  $m = 1.994 \cdot 10^{-26}$  kg,  $k = 635$  N/m [8]. Then one obtains  $\omega = 156.0$  THz for  $C_{20}$  and  $\omega = 88.20$  THz for  $C_{60}$ . The experimental value of the frequency of volumetrical vibrations of the fullerenes is not reported in literature. However one can carry out the order of magnitude analysis. In paper [10] the first eigenfrequency of fullerene  $C_{60}$  is determined using Raman spectroscopy. It is shown that the frequency is equal to 8.19 THz. Obviously the frequency of volumetrical vibrations should be approximately one order higher then the first eigenfrequency. Thus results of the present paper qualitatively coincide with experimental data [10]. However more accurate comparison is required.

## 5. Conclusion

In the present paper simple analytical expressions connecting bulk moduli  $B$  for fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  with interatomic bond stiffness and geometrical characteristics of the fullerenes were presented. It was shown that  $B$  depends on a choice of the equivalent surface area. Maximum difference between values of  $B$ , calculated for different  $S_0$  and identical value of the bond stiffness is 37% for  $C_{20}$  and 16% for  $C_{60}$ . Nonlinear volumetrical deformation of the fullerene was considered. It was assumed that compression of the bond is described by pair potential of the general form. Simple analytical formula for pressure-volume dependence for the fullerenes under volumetrical compression was derived. For example, Lennards-Jones potential was considered. It was shown that at high compressions the pressure is increasing asymptotically as  $(V_0/V)^5$ . Volumetrical vibrations of the fullerenes are considered. An analytical expression connecting frequencies of volumetrical vibration for fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  with parameters of interatomic interactions was derived. The following values of the frequencies were obtained:  $\omega = 156.0$  THz for  $C_{20}$  and  $\omega = 88.20$  THz for  $C_{60}$ .

## Acknowledgements

Authors are deeply grateful to Prof. A.M. Krivtsov for useful discussions and inspiration.

## References

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene // Nature, 1985, No. 318, P. 162–163.
- [2] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes: Their Properties and Applications. — Academic Press, 1996. — 965 p.
- [3] Sokolov V.I., Stankevich I.V. Fullerenes — new allotropic carbon forms: structure, an electronic structure and chemical properties // Successes of chemistry, 1993, V. 62(5), P. 455.
- [4] Hoover W.G. Molecular dynamics // In: Lecture Notes in Physics, Vol. 258. — Springer, Berlin, 1986. — 138 p.
- [5] Marx D., Hutter J. Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods. — Cambridge University Press, New York, 2009.
- [6] Wang C.Z., Chan C.T. Structure and dynamics of C60 and C70 from tight-binding molecular dynamics // Phys. Rev. B, 1992, V. 46, No. 15, P. 9761–9762.
- [7] Yamaguchi Y., Maruyama S. A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process // Chem. Phys. Letters, 1998, V. 286/3, No. 4, P. 336–342.
- [8] Ruoff R.S., Ruoff A.L. The bulk modulus of C60 molecules and crystals: A molecular mechanics approach // Appl. Phys. Lett., 1991, P. 1553–1555.
- [9] Sakhaee-Pourand A., Vafai A. Natural frequencies of C60, C70, and C80 fullerenes // Appl. Phys. Lett., 2010, V. 96, P. 021903.

- [10] Kuzmany H., Pfeiffer R., Hulman M., Kramberger C. Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites. Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond // In: Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 362, No. 1824, The Royal Society, London, 2004, P. 2375–2406.

## SIMULATION OF ELASTIC AND PLASTIC PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES WITH SILICATE LAMELLAR NANOFILLER

O. K. Garishin<sup>1</sup>, S. N. Lebedev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Continuous Media Mechanics, Perm, Russia

gar@icmm.ru

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

Polymer/silicate nanocomposites mechanical behaviour under finite deformation is investigated at structural level. Outcomes of computer simulation are presented. Nano-filler particles are modeled represented as sheaves from the several parallel ultrathin silicate plates parted by beds of polymer (tactoids), a matrix - as a nonlinear-elastic or elastoplastic material.

The stress-strain state round separate inclusion in dependence on its orientation to a exterior load direction and properties of a matrix is researched. The problem of the macro-homogeneous elongation of a periodic cell in the form of the rectangular field with a tactoid at centre has been solved for this purpose. Conditions at which a filler particle losses of a bending stability happens in the course of macroelongation of material are defined.

The estimate of nanocomposite macro mechanical behaviour depending on properties of a matrix, filler concentration and orientation of corpuscles is spent on the basis of the gained solutions. Appropriate dependencies between macro and micro-structural parameters associations are built.

**Keywords:** elastic and plastic properties, polymeric composites, silicate lamellar nanofiller.

The object of this study are polymer / silicate nanocomposites based on a polyolefin binder and filler of layered clay minerals — smectites [1–3]. The idea of creating such materials is not new. Still in 1974 [4], it was proposed to use as a filler layered silicate nanoparticles with a thickness commensurate with the length of the polymer molecule. But only now, these materials began to be widely used in industry. For such systems, managed to achieve a substantial increase of elastic modulus, strength, fire resistance, resistance to thermal warpage, improved barrier properties with respect to the diffusing substance [3–6].

In its structure, the systems are essentially mechanically heterogeneous medium consisting of a polyolefin matrix and implanted in her ultra-thin silicate flakes. Characteristic sizes the inclusions are a few nanometers in thickness and from 30 to 1000 nm in diameter. These particles can be randomly distributed over the volume of a material or to form separate sheaves — tactoids — from several (order of tens) collaterally allocated plates between which are a thin layer of polymer. In the first case of exfoliated nanocomposites are called (Fig. 1b), the second — intercalated (Fig. 1a).

Experimental studies have shown that the properties of these materials depend strongly on whether any of the particles is filler (intercalated tactoids or separate lamellae [5–7]. This circumstance was the reason for in-depth theoretical study of the formation of the mechanical properties of nanocomposites on the scale of “the matrix — the separate inclusion”.

Computational scheme of the problem was as follows. In a rectangular area (cell periodicity), consisting of polymer material (matrix) was placed the inclusion in the bundle of several parallel plates. Uniaxial macro-stretching of the cell with preservation its volume is simulated

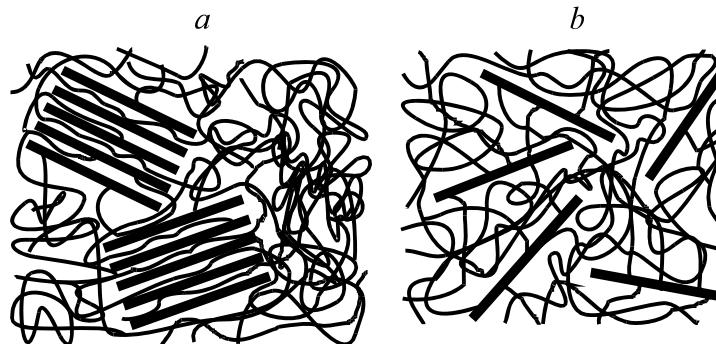


Fig. 1. Schematic representation of different types of structure of polymer nanocomposites with a layered silicate filling: *a* — intercalated nanocomposite; *b* — exfoliated nanocomposite.

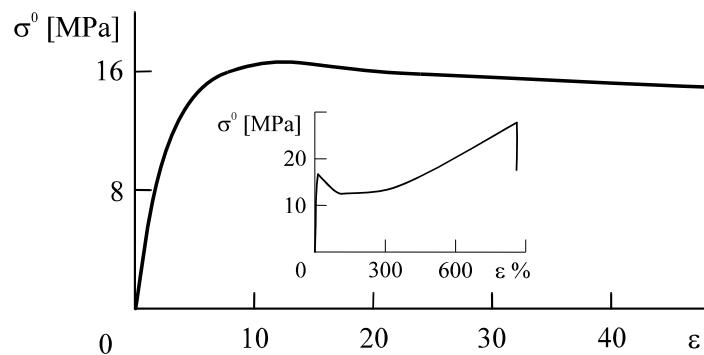


Fig. 2. Experimental basic loading curves for the matrix material ( $\sigma^0$  — the nominal stress,  $\varepsilon$  — tensile strain)

by expansion of lower and upper boundaries vertically with the simultaneous pulling up the lateral sides horizontally. The problem of cell loading containing such an inclusion is solved in two-dimensional formulation (plane deformation) using the finite element method.

For each specific geometry of the cell boundary value problem was solved several times using grids with different nodes as the number and type of finite elements. The result is considered valid if the difference in the stresses at the control points does not exceed 5%.

Elastoplastic properties of the matrix were determined from the real stress-strain curve of pure polyethylene [8]. The properties of high density polyethylene (HDPE) brand “RA” produced by “Orgsynthes” (Kazan) were taken as the basis. Initial experimental loading curve is shown in Fig. 2. The initial modulus  $E_m = 480$  MPa, yield strength is equal to 9 MPa. Associated flow rule used in solving the elastoplastic problem.

The mechanical properties of the matrix in solving the nonlinear elastic problem described by Treloar potential (neo-Hookean) [9]. Initial modulus of elasticity of the polymer matrix  $E_m = 480$  MPa (the same as for the elastoplastic case).

In accordance with the experimental data obtained in the Institute of Petrochemical Synthesis (IPS RAS), the length of individual silica plate was assumed to be 80 nm, the thickness — 1 nm. Intercalated tactoid modeled as a stack of 10 parallel plates located (in the unloaded state)

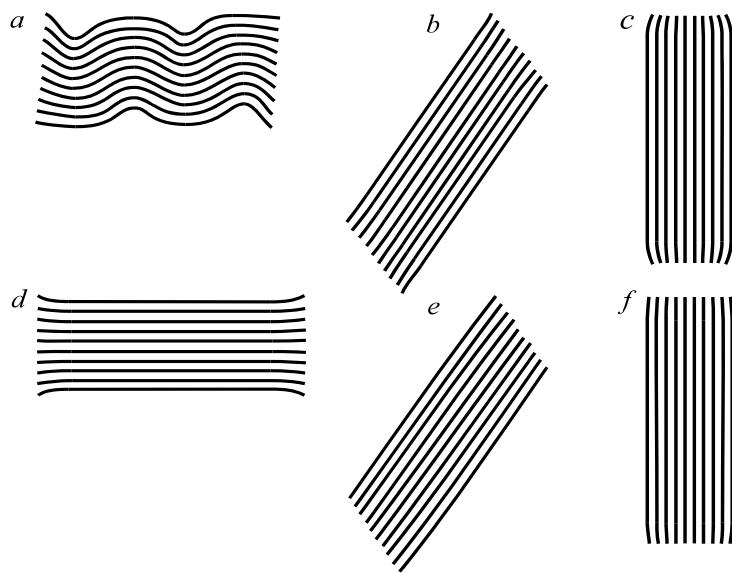


Fig. 3. Tactoid form distortion at 25% of the material macro-deformation,  $\varphi = 10\%$

at a distance  $\delta = 2 \text{ nm}$ . In the gaps was the polymer with the same properties as the matrix. Young's modulus of single silicate nano flake was  $E_p = 72000 \text{ MPa}$ .

Inclusion of this type are essentially thin plates (even in a pack) and the difference by two orders in stiffness between the polymer and the silica they should behave as a rather flexible constructions, that is, we can expect that in the process of deformation nanocomposite will experience a noticeable distortion of the particles – the loss of elastic stability.

Changes the shapes of plates in the intercalated tactoid, when cells are vertically stretched (macro deformation  $\varepsilon = 25\%$ ) is shown in Fig. 3. The filler concentration  $\varphi = 10\%$ ,  $\beta$  – the angle between the normal to the flat surface of silica nanoplate and the direction of the external load.

Variants when tactoid is initially perpendicular to the direction of stretch ( $\beta = 0^\circ$ ), tilted at an angle of 45 degrees and parallel ( $\beta = 90^\circ$ ) are presented. Figures 3a, 3b and 3c correspond to elastic matrix, 3d, 3e and 3f – to elastic-plastic.

The greatest distortion of the inclusions observed in its position perpendicular to the direction of extraction, the lowest in parallel. For the case ( $\beta = 45^\circ$ ) there is a shift of plates with respect to each other.

The maximum local stretching of the matrix was observed near the edges of the outer plates – in areas where the matrix material becomes into gaps between tactoid silicate flakes. In this case, they are more than an order of magnitude higher than the macroscopic. In the elastic-plastic matrix (due to the plastic flow of material), the maximum principal strains were about one and a half to two times more than in purely elastic.

The above numerical solutions have allowed not only to investigate the stress-strain state around the nanofiller particles, but also to evaluate from structural positions the effective mechanical properties of polymer / silicate nanocomposite materials. Composite was regarded as a mechanically inhomogeneous medium with a regular ordered structure. This assumption

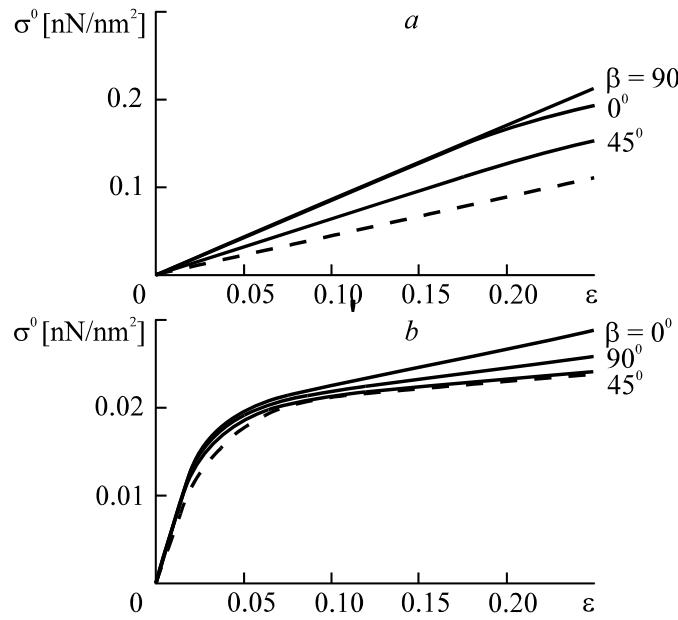


Fig. 4. Strain dependence of nominal macro stresses on the angle of inclusion orientation ( $\beta$ ;  $\varphi = 10\%$ ). *a* — a cell with the elastic matrix, *b* — with the elastic-plastic one. Dashed line — no particle in the cell

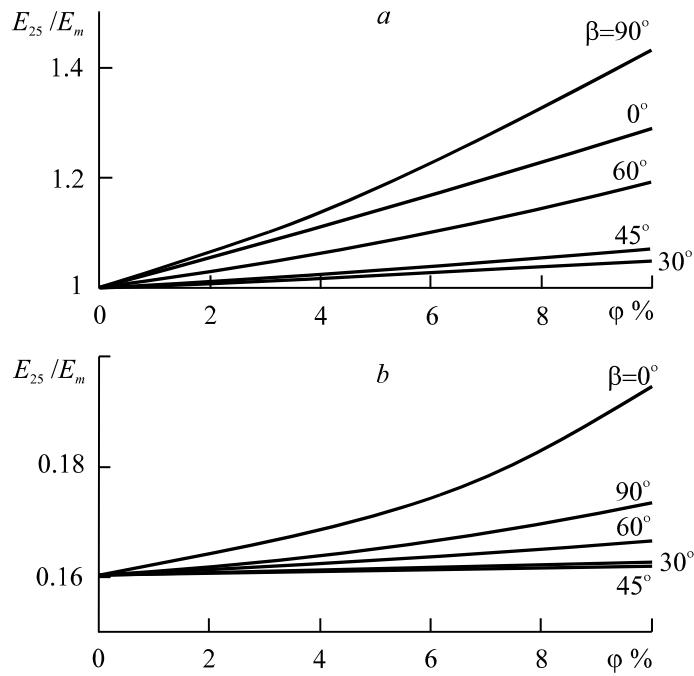


Fig. 5. Concentration dependence of the secant modulus  $E_{25}$  on the angle of orientation of the inclusion  $\beta$ : *a* — in a composite cell with elastic matrix, *b* — with the elastic-plastic one,  $E_m$  — the initial elastic modulus of the matrix,  $\varepsilon = 25\%$

allowed applying the classical method of regularization, widely known in the mechanics of composite materials.

Calculated dependencies of nominal stress  $\sigma^0$  on the strain  $\varepsilon$ , constructed for the elastic and elastoplastic cells with orientation angle ( $\beta = 0^\circ, 45^\circ$  and  $90^\circ$ ; concentration of  $\varphi = 10\%$ ) are shown in Fig. 4. Dashed lines show the loading curves for cells without inclusion.

Fig. 5 shows concentration dependences of the effective secant modulus calculated for the extended to  $\varepsilon = 25\%$  of the periodicity cell, —  $E_{25}$ . Evaluation of the mechanical stiffness of elastomeric material on its secant modulus at a given standard strain is commonly used in practice by specialists in polymers [10]. Such an approach allows us to quantify (in first approximation) the difference between the nonlinear loading curves, typical for finite deformable polymeric materials.

Calculations showed that at 25 per cent of nanocomposite macro-elongation secant modules in elastic cells were an order of magnitude higher than in the elastic-plastic (with the same initial geometry and the same initial modulus). As for the influence of orientation of inclusions, in both cases, the most “soft” were composite cells with particles located at  $45^\circ \pm 10^\circ$  in the direction of elongation (due to the shear of plates in tactoid — see also Fig. 3b, and 3d), and the relative change of secant modulus for the elastic problem was much larger.

### Acknowledgements

Work is executed at financial support of Russian fund of basic researches (Grants 09-08-00339, 09-06-00402) and Program of Presidium RAS (Program RAS 09-C-1-1008).

### References

- [1] Fengge G. Clay/polymer composites: the story // Materials Today, 2004. No. 11. P. 50–55.
- [2] Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nano-composites and the effective clay particle // Polymer, 2004, V. 45, P. 487–506.
- [3] Chvalun S. N. Polymer nanocomposites // Priroda, 2000, No. 7, P. 22–30.
- [4] Shepherd P.D., Golemba F.J., Maine F.W. Clay layers // Adv. Chem. Ser., 1974, V. 41, P. 134–141.
- [5] Gerasin V.A., Zubova T.A., Bakhov F.N., Barabbikov A.A., Merekalov N.D., Korolyov Yu.M., Antipov E.M. The structure of nanocomposites polymer/montmorillonit gained by merging in melt // Rossijskie Nanotechnology, 2007, No. 1-2, P. 90–105.
- [6] Gerasin V. A, Guseva M. A, Merekalova N.D., Garishin O. K, Svistkov A.S., Antipov E.M. Making polymer-silicate nanocomposites [in Russian] // IV International scientific-practical conference “New polymeric composites”: Proceedings, Nalchik, 2008, P. 97–100 .
- [7] Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W.-P., Vaia R., Hunter D., Singh A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite // Thermochimica Acta, 2001, V. 367–368, P. 339–350.
- [8] Garishin O.K., Svistkov A.L., Gerasin V.A., Guseva M.A. Simulation of the elastic-plastic behavior of polyolefin-based nanocomposites with a different structure of layered filler // Polymer Science, Ser. A., 2009, V. 51, No. 4, P. 407–415.
- [9] Garishin O.K., Korlyakov A.S. Modeling of mechanical interaction between filler particles and binder in polymer-silicate nanocomposites under finite macrodeformation // Computational Continuum Mechanics, 2009, V. 2, No. 3, P. 25–33.
- [10] Pechkovsky K.A. Black as the caoutchouck amplifier [in Russian]. — M.: Chemistry, 1968. — 215 p.

## MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF DEFORMATION RESPONSE OF THIN-FILM METALLIC NANOSTRUCTURES UNDER HEATING

I. S. Konovalenko<sup>1</sup>, K. P. Zolnikov<sup>1</sup>, S. G. Psakhie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Organization of the Russian Academy of Sciences,  
Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of RAS  
Tomsk, Russia

ivkon@ispms.tsc.ru

### PACS 68.60.-p

Molecular dynamics simulation of nanostructure behavior under impulse heating is carried out. These structures are formed by self-rolling of nano-thickness bilayer crystal films. The interatomic interactions are described by potentials obtained by the embedded atom method. The calculation data are shown that simulated nanostructures can transform the supplied thermal energy into the mechanical oscillations of its free edges. The influence of heating rate and its duration, medium viscosity properties on kinematical characteristics of simulated nanostructures is investigated. The influence of mass and size of oscillating free edges of nanostructures on their behavior under heating is studied. The efficiency estimation of thermal energy transformation, supplied to nanostructures, into mechanical oscillations of their free edges versus nanostructure configuration, chemical composition and rate of impulse heating is carried out. The atomic mechanisms responsible for the peculiarities of local atomic structure transformations in bilayer nanofilm under its detaching from the substrate as well as mechanism of thermal energy conversion into mechanical one by nanostructures are investigated.

**Keywords:** heterogeneous nanostructures, kinematical properties, computer simulation, molecular dynamics, multi-particle potentials.

### Introduction

At present, much attention is paid to the investigation of different properties of nanostructures and its use in nanodevices of different functionalities [1]. Nevertheless, the questions connected with atomic mechanisms responsible for nanostructure formation processes are still urgent. The methods of control over nanostructure motions are not sufficiently investigated as well as over capability of these structures to transform supplied energy. The study of the given subjects is the key stone in solution of many fundamental problems. It is of great importance for the practical use of nano-sized structures, for instance, in nanomachines and when designing the nanorobots and nanodevices.

### 1. Formulation of the problem

The given paper is aimed at studying the atomic mechanisms of structural changes, determining the behavior of non-closed nanostructures formed of bilayer metallic films during the formation process and under thermal loading.

All the calculations in the given paper were made under the molecular dynamics method [2], using the multiparticle interatomic potentials calculated by the embedded atom method [3].

## 2. Results of numerical simulation

The subject of the given research is the non-closed nano-sized structures formed on the basis of bilayer metallic films with crystalline structure. The simulation of nano-sized structure formation process composed of inclusions with regular internal structure is described in detail [4]. Each inclusion is composed of atoms of a kind; in particular, one type of inclusions was composed of aluminum atoms, another one - of copper atoms. The final shape of simulated non-closed nanostructures was determined by initial parameters of initial nano-sized films. When varying the geometric sizes of copper inclusions and their mutual arrangement in the initial aluminum film, one can obtain the non-closed nanostructures of different shape. In order to accelerate the rolling process of nanostructures, the etching processes of "victim layer" were neglected in papers [4-8]. It was assumed that initial nano-sized film under stress condition is already separated from substrate. Figure 1 presents the simulation results of non-closed nanostructures, composed of aluminum and copper inclusions.

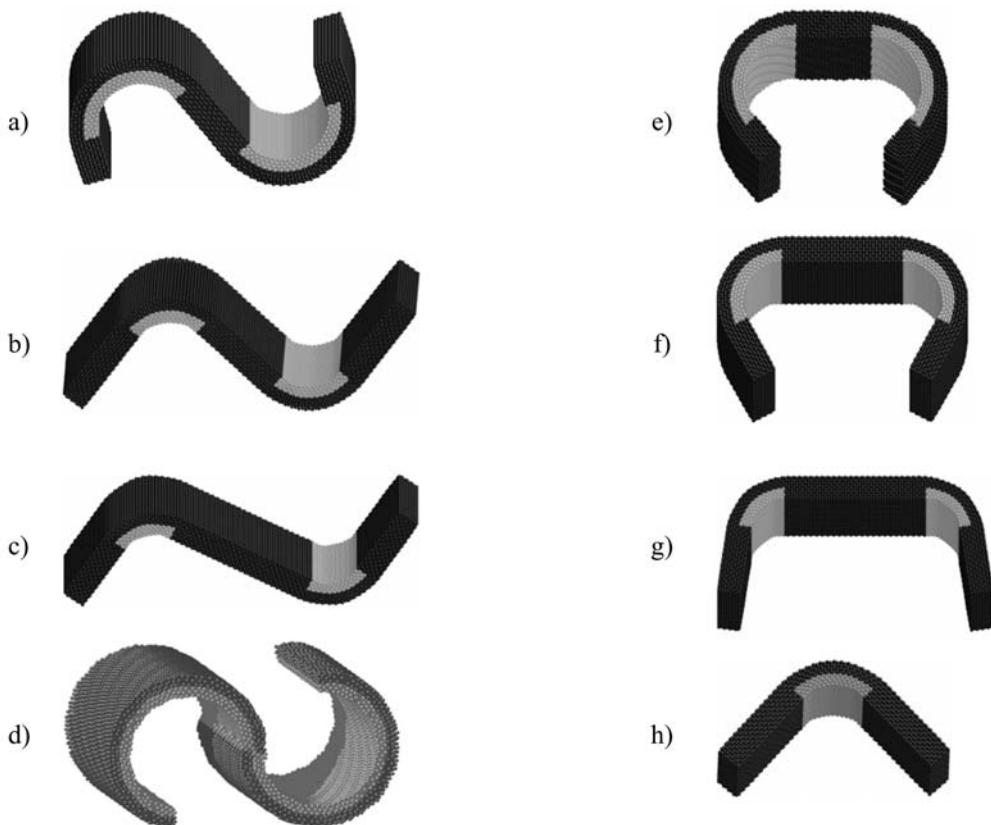


Fig. 1. Shapes of non-closed nanostructures. Copper inclusions of different length are found: a-d – on opposite sides of aluminum film; e-g – on one side of aluminum film; h – is the nanostructure with one inclusion. The copper atoms are shown by light grey color; the aluminum atoms are shown by dark-grey color

The behavior of non-closed nanostructures, presented in Fig. 1, was investigated under heating over the temperature interval from 50 to 500 K. The edges of these structures start oscillating under heating as far as the thermal-expansion coefficients of layers and their temperature dependence differ considerably. The edge oscillation frequencies of simulated nanostructures are essentially independent of heat intensity. At the same time, the length of copper inclusions and their mutual arrangement in the aluminum film affect on frequency and oscillation amplitude.

Increase of inclusion length can lead both to the oscillation frequency increase of non-closed nanostructures (inclusions are found on one side of the film (Fig. 1,e-g)), and to the oscillation frequency decrease (inclusions are found on opposite sides of the film (Fig. 1,a-c)).

The calculation results have shown that oscillation amplitude of edges is increased due to the increase in heating temperature and decreased when cooling the non-closed nanostructure. It points to the fact that a part of supplied thermal energy is transformed into the mechanical oscillation energy of free edges. The oscillation frequencies are found in the gigahertz interval for simulated nanostructures. Thus, when varying the arrangement geometry and copper inclusion sizes in films, one can change a response of the simulated non-closed nanostructure under thermal action.

The investigation of questions on supplied thermal energy transformation by the non-closed nanostructures, is not only of scientific interest, but also is very important from the point of view of design and production of nanoengines and energy converters. For this purpose, the simulation of thermal energy transformation into mechanical one by the example of the nanostructure presented in Fig. 1,f.

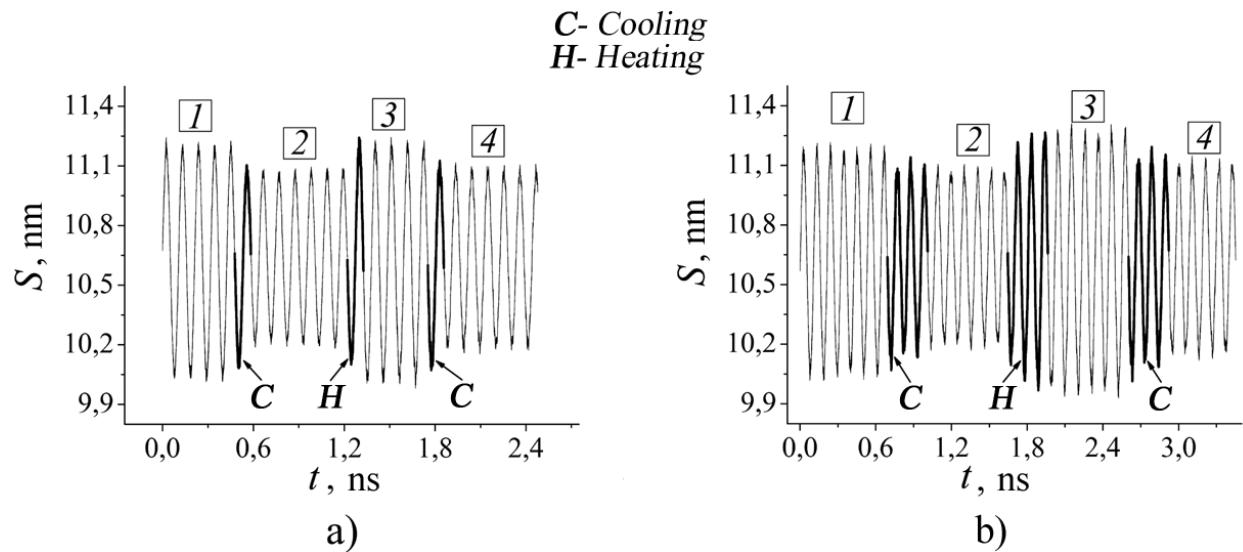


Fig. 2. Dependences of distance  $S$  between oscillating free edges of the simulated non-closed nanostructure on time. The duration of heating (cooling) made: a – is the one oscillation period; b – is the three oscillation periods

The temperature interval of performed calculations varied over the range of 130 to 230 K. In the model under investigation, the viscosity forces of the medium surrounding the nanostructure was not taken into account, and energy dissipation of mechanical motion (as well as thermal energy supply) was carried out due to the gradual decrease (increase) in nanostructure kinetic temperature by 100 K. Fig. 2,a,b presents the dependences of free edge displacement of the simulated structure on time. The curve sections numbered 1 and 3 correspond to the nanostructure condition with a kinetic temperature of 230 K while the fields numbered 2 and 4, correspond to the nanostructure condition with a kinetic temperature of 130 K. Thus, when varying the temperature of studied nanostructure, it is possible to change the oscillation amplitude of its edges. The influence of heat duration (cooling) for simulated system on the oscillatory motion behavior was also investigated. Heat (cooling) duration varied from one to three periods of nanostructure oscillation. The calculation results have shown that oscillation frequency of the nanostructure edges poorly depends on thermal action duration over the indicated temperature interval (Fig. 2,a,b).

It should be noted that the viscosity forces affecting the oscillatory edges should be accounted under heating for the more realistic behavior of non-closed nano-sized structures.

In order to take into account the viscosity characteristics of the medium, wherein the simulated nanostructure is arranged, the viscosity force was applied to the surface atoms of oscillatory edges (shown by light grey color in Fig. 3,a). The viscosity force affecting the surface atoms, was determined by the formula:  $\vec{F} = -k\vec{V}$ . Where  $\vec{V}$  is the atom velocity;  $k$  is the proportionality coefficient.

For test determination of  $k$  in this expression, the oscillation damping behavior of nanostructure was investigated for different viscosity values ( $k$  varied over the interval from 0 to  $6 \cdot 10^{-11} \frac{N \cdot s}{m}$ ). The calculation results are presented in Fig. 3, b.

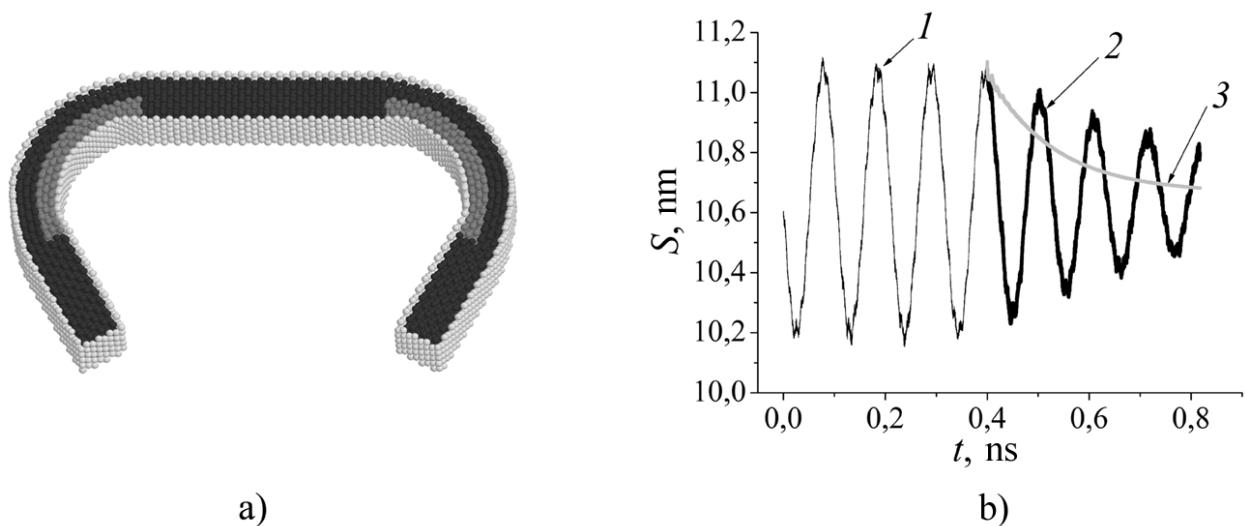


Fig. 3. Shape of nanostructure used for studying its behavior in the viscous medium. The aluminum atoms are shown by black color, copper atoms are shown by dark grey color; the surface atoms of nanostructure affected by viscous force are shown by light grey color (a); Dependences of distance  $S$  between oscillating free edges of the simulated non-closed nanostructure on time in mediums with different viscosity characteristics. The proportionality coefficient value of viscous force ( $k$ ) made: 1— $k = 0 \frac{N \cdot s}{m}$  (nanostructure oscillates without viscosity forces); 2— $k = 26 \cdot 10^{-14} \frac{N \cdot s}{m}$ ; 3— $k = 26 \cdot 10^{-12} \frac{N \cdot s}{m}$  (b).

For test calculations on studying the simulated structure response on pulse heating  $k$  is set to  $k = 26 \cdot 10^{-14} \frac{N \cdot s}{m}$ . The test calculations were made in order to investigate the principle possibility of initial amplitude recovery for nanostructure oscillations (see Fig. 4) in the viscous medium by means of periodical pulsed heating. For this purpose in a certain time interval (here in about three oscillation periods) the simulated structure was heated up for one period. Note that, use of pico- or nanosecond lasers can be one of the methods for pulsed heating of the nanostructures in practice. The initial temperature of simulated nanostructure made 140 K. The oscillation amplitude of edges decreased approximately by 50 % over three periods, and kinetic temperature of the whole nanostructure decreased down to 90 K due to the viscous forces. Then due to the uniform artificial heating, the temperature increased up to 400 K. Under this heating, the oscillation amplitude of edges increased approximately by 40 % relative to its value at the previous section (Fig. 4).

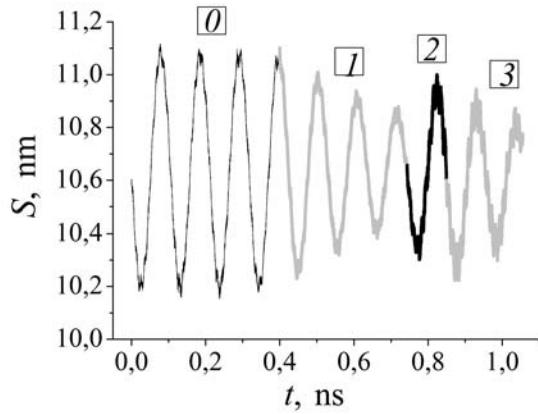


Fig. 4. Variation of nanostructural oscillation amplitude in the viscous medium under pulsed heating: 0– is the nanostructure oscillations disregard of the viscous force; 1– is the nanostructure oscillations in the viscous medium ( $k = 26 \cdot 10^{-14} \frac{N \cdot s}{m}$ ); 2– is the pulsed heating of the nanostructure for one oscillation period; 3– is the nanostructure oscillations in the viscous medium ( $k = 26 \cdot 10^{-14} \frac{N \cdot s}{m}$ )

Analysis of using these systems as nanoengines of different functionality is one of the most important aspects of non-closed nanostructure simulation under thermal action. The atomic mechanisms of structural changes in the simulated nanostructures should be investigated, starting from the initial moment of its rolling and finishing with oscillations of the already formed nanostructures. The peculiarities of the atomic system behavior were studied as applied to the Cu-Ni films.

The atomic mechanisms responsible for peculiarities of local atomic structure transformations in bilayer nanofilm under its detaching from the substrate as well as mechanism of thermal energy conversion into mechanical one by nanostructures are reviled. The nanofilms of different thickness are investigated (from 10 to 30 atomic planes). The peculiarities of structural changes of atomic system are studied by analyzing the atomic displacement fields in different points in time for different areas of modeled films. The analysis of the atomic displacement fields show that immediately after separation of the film from the substrate, the atomic layers in the film are compressed in direction normal to the free surfaces. The self-rolling of nanofilm involves elastic atomic displacements as vortex collective atomic motion (Fig. 5). The elastic atomic displacements originate at the film edges and are symmetric about the film center. This vortex collective atomic motion is due to the free surfaces and interface between nanofilm layers. The duration of vortex motion of atoms is rather small (for the Cu-Ni system with a thickness of 10 and 30 atomic planes makes not more than several tens of picoseconds), herein the vortex displacement occur at distances from 8 to 15 lattice parameters.

The behavior of non-closed nanostructures under heating is investigated. The initial non-closed nanostructure is relaxed to 200K and then heated up to 300K or up to 500K by means of atom velocities scaling in order to study the transformation of supplied thermal energy into mechanical oscillation energy of its free edges. The efficiency estimation of this transformation is carried out.

The simulation of heating process is carried out for films with following sizes: the lengths are equal to 50, 100, 150 and 200 lattice spacing and the sicknesses are equal to 4, 6, 8, 10 monolayer for each kind of atoms. The efficiency of thermal energy transformation ( $\eta$ ) into mechanical oscillation energy of all simulated films is calculated for different temperatures:

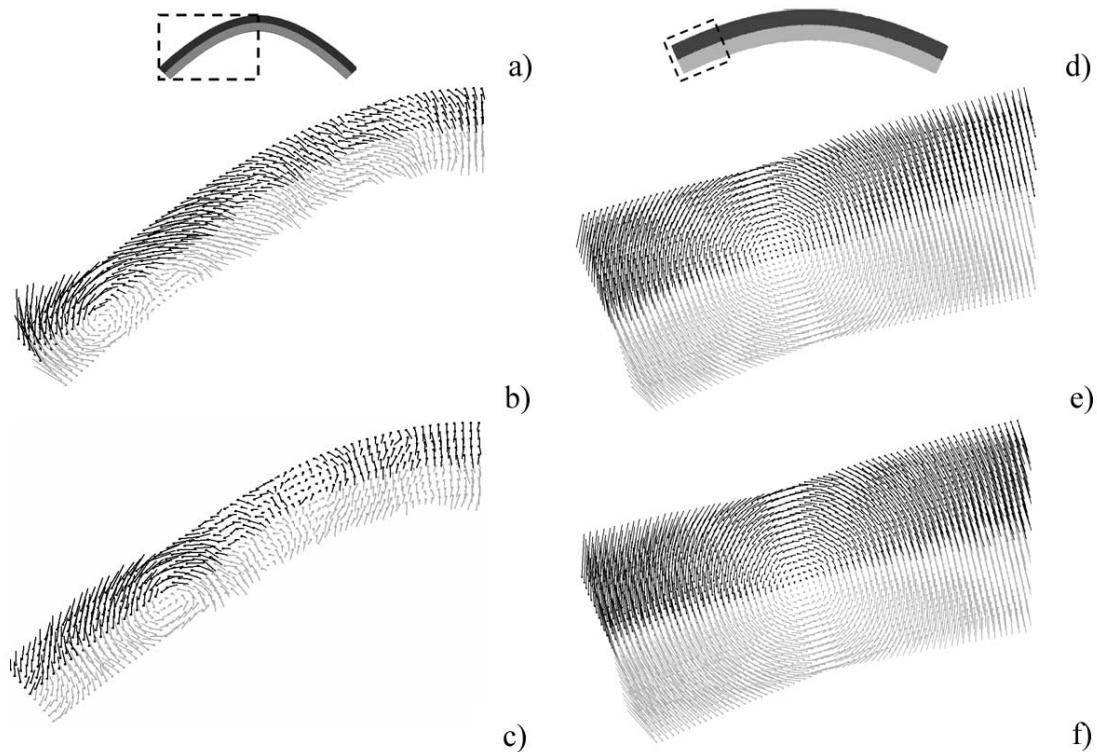


Fig. 5. The displacement fields of atoms for fragments (a), (d) of simulated Cu-Ni nanofilms, represented for different time cells: b– (43,54-44,02) ps; c– (44,02-44,50) ps; e– (254-266) ps; f– (268-280) ps. The displacements are represented for nanofilm fragments with length: a– 50 % d– 20 % from initial film length. The film thickness: a– 10 and d– 30 atomic planes

300 K (Fig. 6, a), 500 K (Fig. 6, b). This value is estimated as the fraction of thermal energy transformed into mechanical oscillations.

As demonstrated in Fig. 6 the transformation efficiency of thermal energy under heating increases with growth of heating temperature. Thus the variation of geometrical parameters of initial film allows purposefully having effect on transformation efficiency of thermal energy into energy of mechanical oscillations.

The behavior of non-closed nanostructure under heating subject to the mass increasing of its oscillated edge is investigated. The mass increasing is performed by applying of additional atomic layers on free edge non-closed nanostructure (Fig. 7, a), which other flat part is rigid fixed.

The resulting nanostructure is heated to about 300 K, which leads to the oscillations of its free edge. The calculations show that increasing the length of the free edge of the nanostructure at the same value of kinetic temperature leads to a decrease of the frequency of its oscillations, Fig. 7, b. Applying of additional atomic layers at the free edge increases the amplitude of their oscillations and virtually no effect on their frequency, Fig. 7, c. An increase in the total mass of the oscillating edge of 4% amplitude increased more than 4 times.

### 3. Conclusions

Thus, the performed calculations showed an opportunity of using the non-closed nano-sized structures as elementary energy converters. By means of matching the corresponding shape and elemental composition of non-closed nanostructure, pulsed heating mode, choice of

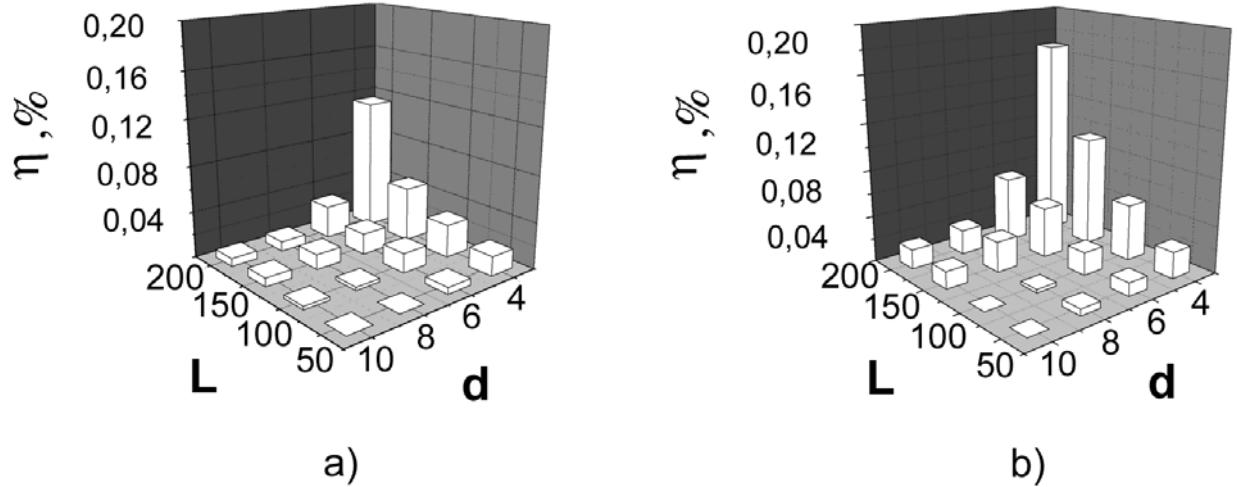


Fig. 6. The dependence of transformation efficiency of thermal energy into mechanical one for non-closed nanostructures on different lengths  $L$  and thicknesses  $d$  of the initial film ( $d$  is expressed as atomic plane number,  $L$  – as lattice constant number) under heating up to temperatures: a –  $T = 300$  K; b –  $T = 500$  K

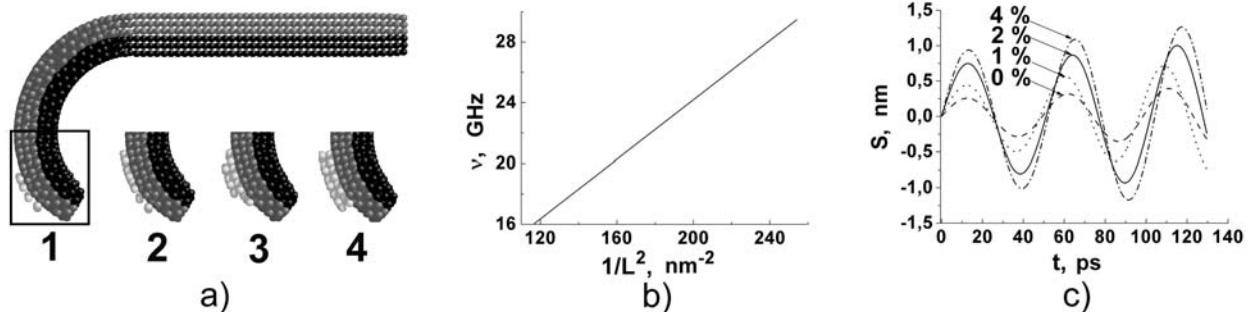


Fig. 7. Non-closed nanostructure with applied additional layers of Al atoms: 1 – 1%, 2 – 2%, 3 – 3%, 4 – 4% from weight of free edge of nanostructure (the Cu atoms are shown by black color; the Al atoms – by dark-grey color; the additional applied Al atoms – by light-grey color) (a); the dependence of nanostructure oscillation frequency on the length  $L$  of its free edge (b); the dependence of nanostructure free edge displacement  $S$  from equilibrium position on time under increasing of edge mass on 1, 2, 4 % (c)

the medium viscosity characteristics, one can significantly recover the oscillation amplitudes of the non-closed nanostructure edges. Relaxation and redistribution of elastic stresses in the initial film at rolling is carried out due to the collective motion of atomic groups. It is shown that there are two types of collective motions of the atomic system, determining the behavior at formation and subsequent oscillations.

### Acknowledgements

The work was supported by the Grant of Lavrent'ev competition of young researcher projects of SB RAS 2009-2010 years and the Grant of The Russian Foundation for Basic Research No. 11-08-00817-a.

## References

- [1] Bolzani V., Venturi M., Credi A., Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld. — Wiley VCH, Weinheim, 2003.
- [2] Rapaport D.C., The Art of Molecular Dynamics Simulation. — Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [3] Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev., 1986. V. B33, No. 12., P. 7983–7991.
- [4] Zolnikov K.P., Konovalenko Iv.S., Psakhie S.G. // Fiz. Mezomekh., 2004. V. 9(2) (Special issue), P. 14.
- [5] Psakhie S.G., Zolnikov K.P., Blatnik S. // Fiz. Mezomekh., 2003. V. 6(4), P. 125.
- [6] Konovalenko Iv.S., Zolnikov K.P., Psakhie S.G. // Izv. vishikh uchebnikh zavedeniy. Fizika, 2005. V. 48 (6), P. 23.
- [7] Konovalenko Iv.S., Zolnikov K.P., Psakhie S.G. // Izv. vishikh uchebnikh zavedeniy. Fizika, 2006. V. 49 (3), P. 38.
- [8] Psakhie S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko Iv.S. // Fiz. Mezomekh. 2006, V. 9 (Special issue), P. 9.

## STABILITY OF 2D TRIANGULAR LATTICE UNDER FINITE BIAXIAL STRAIN

E. A. Podolskaya<sup>1</sup>, A. Yu. Panchenko<sup>1</sup>, A. M. Krivtsov<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute for Problems in Mechanical Engineering (IPME RAS), Saint-Petersburg, Russia

katepodolskaya@gmail.com

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

Stability of 2D triangular lattice under finite biaxial strain is investigated. In this work only diagonal strain tensor is regarded. The lattice is considered infinite and consisting of particles which interact by pair force central potential. Dynamic stability criterion is used: frequency of elastic waves is required to be real for any real wave vector. Two stability regions corresponding to horizontal and vertical orientations of the lattice are obtained. It means that a structural transition, which is equal to the change of lattice orientation, is possible. The regions' boundaries are explained: wave equation coefficients change their signs at the border, as well as Young modulae and shear modulae. The results are proved by direct numerical simulation.

**Keywords:** stability, triangular lattice, finite strain, biaxial strain, pair potential, elastic wave, structural transition.

### 1. Introduction

In this work stability of plane triangular lattice under finite biaxial strain is investigated. This problem and its possible solutions have been considered earlier in [1]. Then in [2] a qualitatively new result, that is proved and discussed in detail in this work, was obtained. In spite of the fact that real objects with such lattice have not been discovered, triangular lattice is convenient for both constructing the theory and carrying out numerical simulations. Finite strain may lead to discontinuities, so in this work analysis and modeling based on discrete atomistic methods [3] is proposed. The medium is represented by a set of particles interacting by a pair force central potential, in particular Lennard-Jones and Morse. Direct tensor calculus [4] is used.

Let us introduce the following notation to describe the geometry:

$$\underline{a}_k = \underline{r}_k - \underline{r}_0, \quad (1)$$

where  $\underline{r}_k$  is radius vector of a particle  $k$ ,  $\underline{r}_0$  is radius vector of reference particle. If a lattice is simple, then any particle can be named “reference”, each particle  $k$  has a pair  $-k$  and  $\underline{a}_{-k} = -\underline{a}_k$ . Triangular lattice is simple and close-packed, which means that it coincides with its Bravais lattice and possesses maximum concentration of nodes in elementary volume  $V_0$  with the given minimum distance between the nodes. Let us refer to the geometry which is described by  $\underline{r}_k$  and  $\underline{a}_k$  as reference configuration.

Let  $\overset{\circ}{\nabla}$  and  $\nabla$  be Hamilton's operators in reference and current configurations [4]:

$$\overset{\circ}{\nabla} = \underline{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \nabla = \underline{e}_i \frac{\partial}{\partial X_i}. \quad (2)$$

Vectors  $\underline{e}_i$  form an orthonormal basis. If vector  $\underline{r}$  has projections  $x_i$  in reference configuration, then in current configuration  $\underline{r}$  will turn into  $\underline{R}$  with projections  $X_i$  in the same basis.

Suppose that the lattice is subject to strain characterized by  $\overset{\circ}{\nabla} \underline{R}$ . According to long-wave approximation [3, 5]

$$\underline{A}_k = \underline{R}(\underline{r} - \underline{a}_k) - \underline{R}(\underline{r}) \approx \underline{a}_k \cdot \overset{\circ}{\nabla} \underline{R}. \quad (3)$$

Long-wave approximation takes into account those wave lengths that are much greater than the interatomic distance. The thermal motion is neglected.

Morse and Lennard-Jones potentials are used in this work to describe the interaction between particles

$$\Pi(r) = D \left[ e^{-2\theta(\frac{r}{a}-1)} - 2e^{-\theta(\frac{r}{a}-1)} \right], \quad \Pi_{LJ}(r) = D \left[ \left(\frac{a}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{a}{r}\right)^6 \right]. \quad (4)$$

Here  $a$  is equilibrium distance in the system of two particles,  $D$  is the depth of potential well,  $\theta$  characterizes the width of the well. If  $\theta = 6$ , these potentials coincide in the elastic zone. If  $r \rightarrow 0$ , then  $\Pi_{LJ} \rightarrow \infty$ , but Morse potential remains finite. This is very important for numerical simulations of strong compression. If  $r \rightarrow \infty$ , then Morse potential decreases faster, so less particles may be taken into consideration. That is why Morse potential is preferable in this work.

Let  $F_k = F(A_k) = -\Pi'(A_k)$  be interaction force and  $C_k = C(A_k) = \Pi''(A_k)$  be the bond stiffness, both calculated in current configuration. Then we can introduce

$$\begin{aligned} \underline{\underline{A}}_k &= \underline{A}_k \underline{A}_k, & {}^4\underline{\underline{A}}_k &= \underline{A}_k \underline{A}_k \underline{A}_k \underline{A}_k, & \underline{\underline{a}}_k &= \underline{a}_k \underline{a}_k, & {}^4\underline{\underline{a}}_k &= \underline{a}_k \underline{a}_k \underline{a}_k \underline{a}_k \\ \Phi_k &= -\frac{F_k}{A_k}, & \mathcal{B}_k &= \frac{1}{A_k^2}(C_k - \Phi_k), & \underline{\underline{\Phi}} &= \frac{1}{2} \sum_k \Phi_k \underline{\underline{A}}_k, & {}^4\underline{\underline{\Phi}} &= \frac{1}{2} \sum_k \mathcal{B}_k {}^4\underline{\underline{A}}_k. \end{aligned} \quad (5)$$

## 2. Stability criterion

Following [1,2], let us write the equation of motion in Piola form [4]

$$\rho_0 \ddot{\underline{u}} = \overset{\circ}{\nabla} \cdot \underline{\underline{P}}, \quad (6)$$

where  $\rho_0$  is density in the reference configuration,  $\underline{u} = \underline{R} - \underline{r}$  is displacement vector,  $\underline{\underline{P}}$  is Piola stress tensor. According to [3]

$$\underline{\underline{P}} = \frac{1}{2V_0} \sum_k \Phi_k \underline{\underline{a}}_k \underline{\underline{A}}_k. \quad (7)$$

To investigate the stability of current configuration the first variation of (6) is found [1]

$$\rho_0 \delta \ddot{\underline{u}} = \overset{\circ}{\nabla} \cdot \delta \underline{\underline{P}}. \quad (8)$$

If initial deformation characterized by  $\overset{\circ}{\nabla} \underline{R}$  is uniform, the following equation is obtained from (8) using (5)

$$m \ddot{\underline{v}} = {}^4\underline{\underline{C}} \cdots \nabla \nabla \underline{v}, \quad (9)$$

where  $m = \rho_0 V_0$ ,  $\underline{v} = \delta \underline{u}$ ,  ${}^4\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{E}} \underline{\underline{\Phi}} + {}^4\underline{\underline{B}}$ .

The solution of (9) can be represented in the following form

$$\underline{v} = \underline{v}_0 e^{i\omega t} e^{i\underline{K} \cdot \underline{R}}, \quad (10)$$

where  $\omega$  is frequency,  $\underline{K}$  is wave vector. Substitution of solution (10) into equation (9) leads to a system of homogeneous linear equations for amplitude  $v_0$ . This system has non-trivial solution, if

$$\det [\underline{\underline{D}} - \Omega \underline{\underline{E}}] = 0, \quad (11)$$

where  $\Omega = m\omega^2$ ,  $\underline{\underline{D}} = {}^4\underline{\underline{C}} \cdots \underline{\underline{K}}$ ,  $\underline{\underline{K}} = \underline{K} \underline{K}$ .

Dynamic stability criterion is: frequency of elastic waves is required to be real for any real wave vector. Thus, the following has to be fulfilled for any real vector  $\underline{K}$ , so that  $\underline{v}$  will remain infinitesimal

$$\Omega > 0. \quad (12)$$

### 3. Deformation of triangular lattice

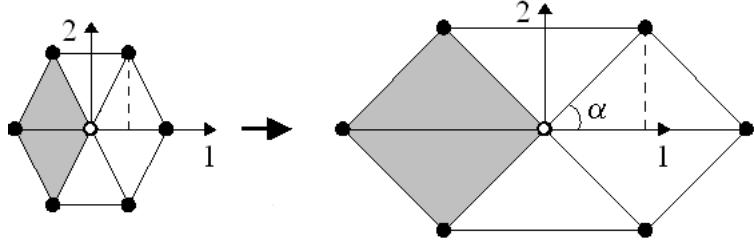


Fig. 1. Reference and current configurations

Fig. 1 shows the typical part of triangular lattice before and after deformation. In reference configuration  $\alpha = 60^\circ$ .

Let  $\underline{\epsilon}_1$  and  $\underline{\epsilon}_2$  be the unit vectors of directions 1 and 2 respectively. In 2D case (11) takes the form

$$\Omega^2 - \Omega \operatorname{tr} \underline{D} + \det \underline{D} = 0. \quad (13)$$

According to (12) roots of equation (13) are positive for stable current configurations. Thus, stability criterion is

$$\operatorname{tr} \underline{D} > 0, \quad \det \underline{D} > 0, \quad 2 \operatorname{tr} \underline{D}^2 - (\operatorname{tr} \underline{D})^2 \geq 0. \quad (14)$$

Inequality  $2 \operatorname{tr} \underline{D}^2 - (\operatorname{tr} \underline{D})^2 \geq 0$  is always true in 2D.

Let  $\underline{G} = \underline{E} \cdot {}^4\underline{C}$ . The equations (14) yield

$$\begin{aligned} \operatorname{tr} \underline{D} &> 0 \Leftrightarrow G_{11} K_1^2 + G_{22} K_2^2 > 0, \\ \det \underline{D} &> 0 \Leftrightarrow AK_1^4 + 2BK_1^2 K_2^2 + CK_2^4 > 0, \end{aligned} \quad (15)$$

where

$$\begin{aligned} G_{11} &= C_{11} + C_{21}, & G_{22} &= C_{12} + C_{22}, \\ A &= C_{11} C_{21}, & 2B &= C_{11} C_{22} + C_{12} C_{21} - 4C_{44}^2, & C &= C_{12} C_{22}. \end{aligned} \quad (16)$$

Here  $C_{ij}$  are the components of tensor  ${}^4\underline{C}$  from (9).

The stability regions for Morse potential with  $\theta = 6$  are shown in Fig. 2.

Here  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  are linear parts of Cauchy-Green tensor. Two coordination spheres are considered, because taking only the first sphere into account is not sufficient in the case of finite strain [2]. Fig. 3 shows the transition from the vertical orientation to the horizontal orientation of the lattice. Particles from first coordination sphere in vertical lattice are marked by circles, stars correspond to second sphere. After deformation that is equal to rotation all particles change their position, and some “stars” occupy the place of “circles” in close vicinity to reference particle. If the second sphere is neglected, there will be no equilibrium at horizontal lattice [1, 2].

Let us draw a series of stress-strain diagrams, e.g. Fig. 4. According to [3] Cauchy stress tensor has the form

$$\underline{\sigma} = \frac{1}{2V} \sum_k A_k F_k, \quad (17)$$

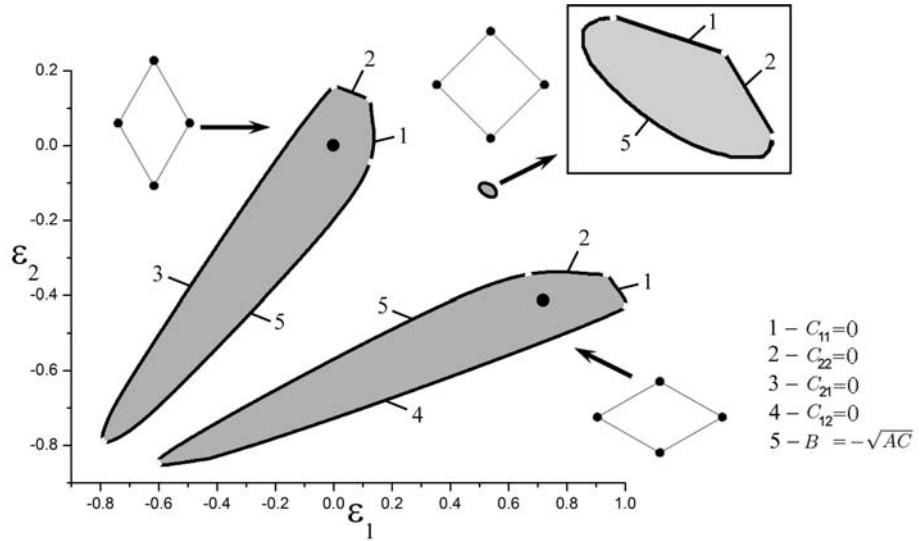


Fig. 2. Stability regions

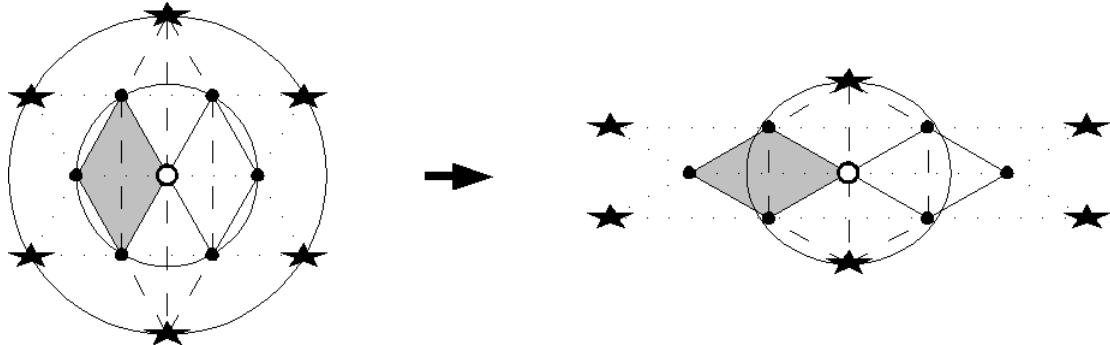


Fig. 3. Coordination spheres

where  $V = \sqrt{3}/2(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)$ . Grey zones in Fig. 4 correspond to stability regions. In Fig. 4 we can see, that the loss of stability is strongly connected with the sign of  $d\sigma/d\varepsilon$ .

Let us evaluate the signs of Young modulae and shear modulae (the plural is due to anisotropy of the deformed lattice).

In Fig. 5 we can see, that dynamic and “static” stability (positivity of local elastic modulae) coincide in the case of diagonal stress tensor.

The number and the shape of stability regions strongly depend on the potential (see Fig. 6). For example, intermediate small stability area vanishes with the decrease of  $\theta$  (increase of width of potential well).

#### 4. MD simulation

In order to verify the obtained results, numerical simulation is carried out. The simulation method is based on molecular dynamics (MD) technique and it is described in [3, 6]. A set of current configurations with periodic boundary conditions to model an infinite lattice is exposed to additional minor strains caused by small chaotic velocities, given to each particle. At each

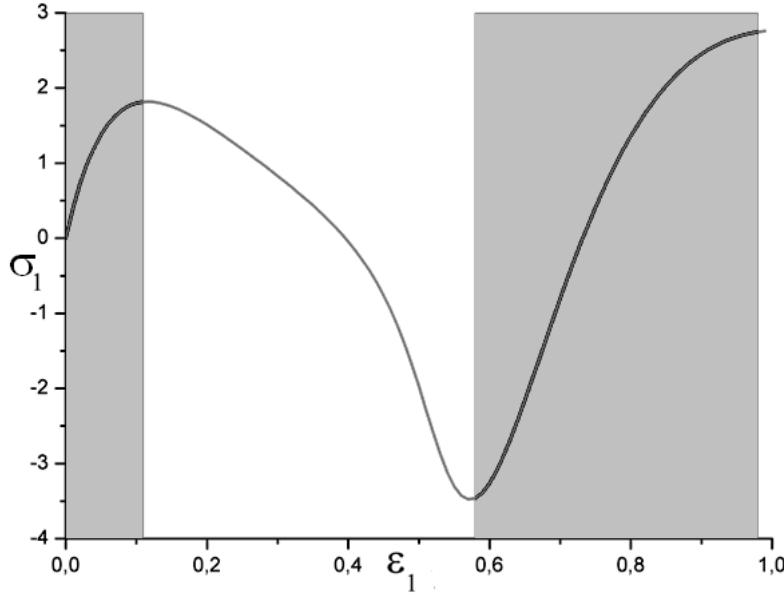
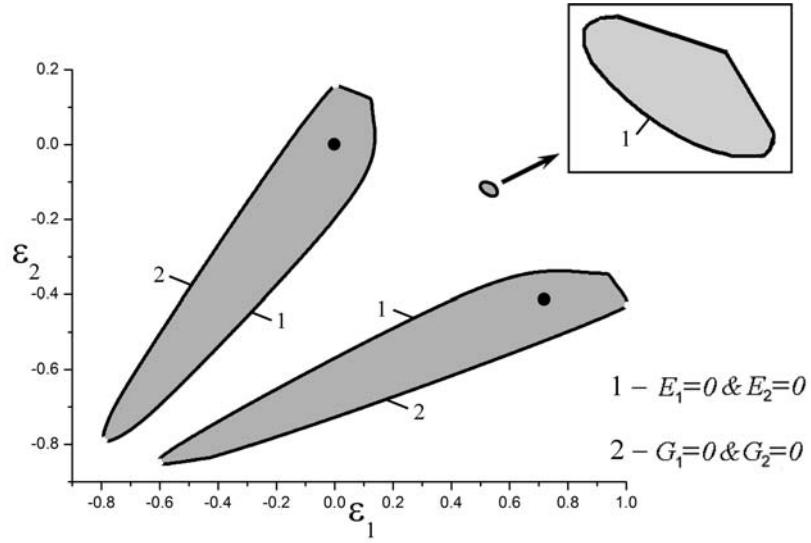
Fig. 4. Uniaxial loading ( $\sigma_2 = 0$ )

Fig. 5. Young modulae and shear modulae

step the following system is integrated numerically

$$m\ddot{r}_k = \sum_{n=1}^N F(|\underline{r}_k - \underline{r}_n|) \frac{\underline{r}_k - \underline{r}_n}{|\underline{r}_k - \underline{r}_n|}, \quad k = 1 \div N, \quad (18)$$

where  $N$  is the total number of particles in the simulation. The total kinetic energy of the system is calculated. If a sudden growth of kinetic energy is observed, the configuration is considered unstable. An example of unstable configuration evolution is presented in Fig. 7. Black ovals mark “crack” initiation zones.

In Fig. 8 the results for diagonal strain tensor are presented. We can see a good agreement between two approaches. Discrepancies at high compression and at the borders are caused by

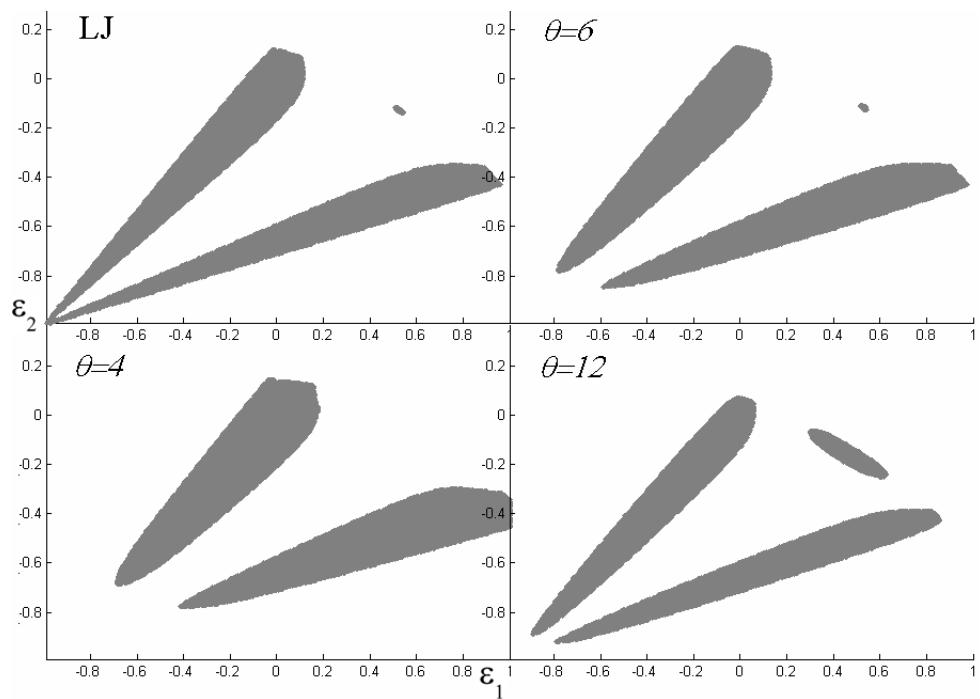


Fig. 6. Stability regions for different potentials

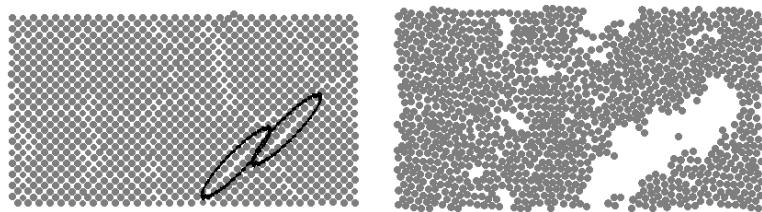
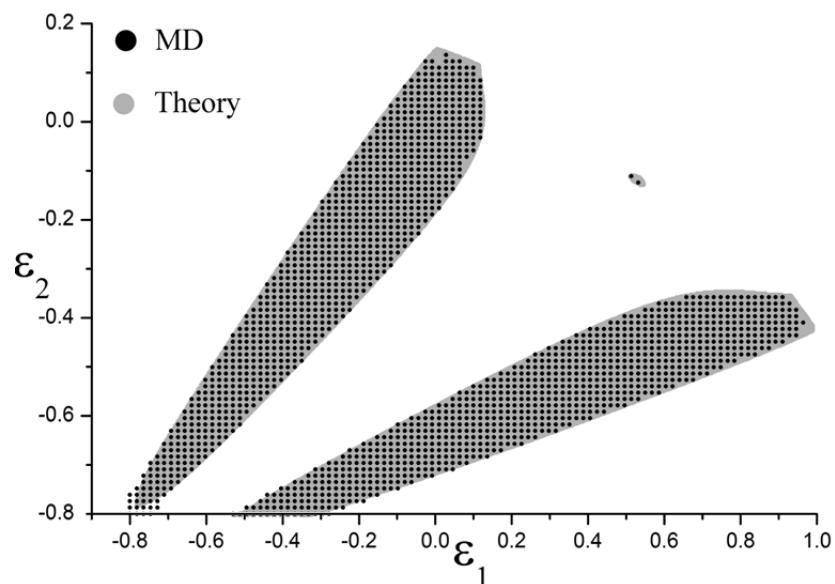
Fig. 7. Configuration  $\varepsilon_1 = 0.506$ ,  $\varepsilon_2 = -0.108$  after  $10^5$  and  $3 \cdot 10^5$  integration steps

Fig. 8. Results of numerical simulation

computational errors, perhaps by insufficient number of steps and also by the difference between the number of configurations regarded ( $10^6$  in theoretical analysis and  $10^4$  in numerical simulation due to big time consumption of the latter).

## **5. Concluding remarks**

Stability of 2D triangular lattice under finite biaxial strain was investigated. Two stability regions, which correspond to vertical and horizontal orientations of the lattice, were obtained both analytically and using MD simulation. It was shown that taking more than one coordination sphere into account leads to a new effect: possibility of structural transition, which is equal to the change of lattice orientation. It was noticed that dynamic and static stability coincide in the case of diagonal strain tensor. It was also shown that stability loss during hydrostatic compression is connected with shear modulus, which coincides with results of [7] obtained for 3D case. To sum up, the analytical approach was proved to be consistent and thus it can be applied to more complex cases, e.g. arbitrary strain of triangular lattice and FCC lattice.

## **References**

- [1] Tkachev P.V., Krivtsov A.M. Stability criterion of internal structure of the material // XXXIII Science week, St. Petersburg State Polytechnical University, Part V, 2004. P. 4–6.
- [2] Podolskaya E.A., Tkachev P.V., Krivtsov A.M. FCC latice stability analysis // XXXIX Science week, St. Petersburg State Polytechnical University. Part V, 2010. P. 111–112.
- [3] Krivtsov A.M. Deformation and fracture of solids with microstructure [in Russian]. — M.: Fizmatlit, 2007. — 304 p.
- [4] Lurie A.I. Nonlinear theory of elasticity. — Amsterdam: North-Holland, 1990. — 617 p.
- [5] Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. — Oxford: Clarendon Press, 1954. — 420 p.
- [6] Krivtsov A.M. Molecular dynamics simulation of plastic effects upon spalling // Physics of the Solid State, 2004. V. 46(6). P. 1055–1060.
- [7] Milstein F., Rasky D. Theoretical study of shear-modulus instabilities in the alkali metals under hydrostatic pressure // Phys. Rev. B., 1996. V. 54, No. 10. P. 7016–7025.

## MD CALCULATION MECHANICAL PROPERTIES OF FLUOROGRAPHENE

M. A. Mazo<sup>1</sup>, E. B. Gusalova<sup>1</sup>, T. P. Tovstik<sup>2</sup>, N. K. Balabaev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute for Problems in Mechanical Engineering, RAS, Saint Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Institute of Mathematical Problems of Biology, RAS, Pushchino, Russia

mikhail.mazo1@gmail.com, tovstik\_t@mail.ru

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

We present the results for the elastic properties of a single layered carbon monofluoride or fluorographen (FG). The calculations were performed by molecular dynamics (MD) simulation using a force field with both bonded and non-bonded interatomic contributions, and the periodic boundary conditions in two dimensions, representing an infinite “nanoplate”. Simulations were fulfilled both for three basic conformations of FG [1] and for the FG with number counts of structural defects. The elastic modulus was calculated from the curves of force versus displacement obtained at slow rates of deformation. Bending stiffness was estimated independently from the nonlinear deformation under compression. The atomistic results are explained in terms of a continuum model for the thin plates.

**Keywords:** fluorographene.

### 1. Introduction

In the last years the great attention is paid to the investigations of properties of one layered membranes of graphen and similar materials. It is connected with their unique electric and heart-conducting properties. The last time the special interest to FG appears after the experimental and theoretical investigation of its electronic properties [2–5], which show that FG is very perspective material for using in microelectronic. In details the investigations of partial cases of FG was fulfilled in the work [2], were it was shown experimentally that FG has the relatively large Young’s modulus  $\sim 100 \text{ N/m}$  and the essential bending stiffness  $\sim 15 \text{ N/m}$ . The way of the graphen membrane producing is studied in the work [6].

The quantum chemical calculation for two plane crystallic structures of FG was firstly fulfilled in 1993 in the work [7], where it was shown that the “Chair” configuration is energetically more favorable than the “Boat” configuration. Then by using the more occurred algorithm this calculations were fulfilled also in the works [1], [8–10]. In the work [9] the structure and electronic properties of graphen in derivatives involving Group IA or Group VIIA elements [9] is studied. The detailed computational study of structure of FG in three-dimensional stacked arrangements were fulfilled [1]. The structural and electronic properties of four crystallic structures of graphane and of graphene fluoride is investigated in [8]. In this work the Young’s modulus and the Poisson’s ratios are found, and the theoretical estimations of the membrane stiffness’s occurs 2.5 times larger than the experimental ones.

The MD simulation in contrary to the quantum chemical calculation allows us to study the membranes FG with large dimensions and to calculated all their mechanical characteristics and also to study the influence of temperature and the structural defect properties. It is essential that in the frame of the molecular-dynamic experiments it is possible to analyze the more complex systems, for example the systems containing FG structures or composite materials, but for the

molecular simulation it is necessary to know reliable potentials (force field). Earlier to simulation the perfluoroalkanes from gas-phase and liquids. Some systems of force parameters are presented [11–13], but it is not clear that is it possible to use them for the MD simulation. In the work [1] Artyukhov and Chernozatonskii it was firstly derived the molecular mechanics force field for FG ( $CF_n$ ) that performs exceptionally well at reproducing our quantum chemical results and fits into a very general OPLS/AA molecular mechanics framework.

To verify the presented potentials and also to estimate the mechanical properties of various plane crystallic and defective structures of FG were fulfilled the MD experiments with the FG membranes by using the various potentials. In this work the potential OPLS-AA [11] is used. The unstressed membranes FG with temperatures 1, 100, 300 and 500 K are studied and the results of their one-dimension deformations of temperature 300 K are analyzed.

## 2. FG Structures and force field

We consider three basic conformations of single-layered monofluoride crystals (Fig. 1. a, b, c) and the FG with the number random structural defects (adatoms (F) are positioned above or down the center of FG membrane).

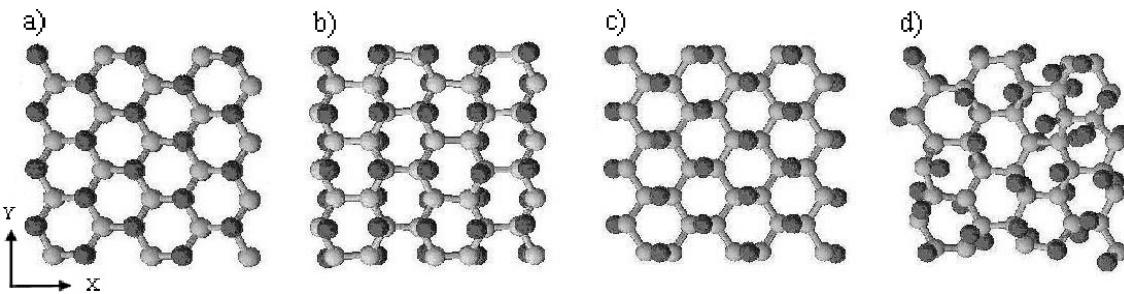


Fig. 1. Different structures of FG. a) “Chair”, b) “Boat”, c) “Zigzag”, d) structure “Chair” with many random defects; the different colors represent respectively C atoms - gray, F atoms - black

The total potential energy of in-plane lattice FG comprises the bond stretching, the angle bending, the torsion energy, the electrostatic, and the Van-der-Waals potential energy

$$\left\{ \begin{array}{l} E^{bond}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_{ij}^{bond}(r_{ij} - r_{ij}^0)^2, \\ E^{angle}(\varphi_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{ijk}^{angle}(\varphi_{ijk} - \varphi_{ijk}^0)^2, \\ E^{torsion}(\theta_{ijkl}) = \frac{1}{2}[F_1(1 + \cos \theta_{ijkl}) + F_2(1 - \cos 2\theta_{ijkl}) + \\ + F_3(1 + \cos 3\theta_{ijkl}) + F_4(1 - \cos 4\theta_{ijkl})], \\ E^{nonbonded}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} E^q(r_{ij}) + \sum_{ij} E^{vdW}(r_{ij}), \end{array} \right. \quad (1)$$

$$E^q(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad E^{vdW}(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

where the potentials (1)-(2) parameters are taken from [11] with corrections [1].

For the numerical solution of the Newtonian equations of motion, the fast Verlet algorithm [14] with an integration step of 1 fs is used. The temperature in the system is maintained by a

“collision” thermostat [15, 16] with the parameters  $\lambda = 5.1 \text{ ps}^{-1}$  and  $m_0 = 1 \text{ a.m.}$  The pressure is set and maintained by a Berendsen barostat [17].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Analysis of the energy

We calculate the contribution all of this potential energies and total potential energy of the crystals structures “Chair”, “Boat” and “Zigzag”. The “Chair” configuration is energetically more favourable. In Tables 1, 2 we present the relative energies with respect to “Chair” of temperature 0 K. In Table 1 through  $E^{bond}$ ,  $E^{angle}$ ,  $E^{torsion}$ ,  $E^q$ ,  $E^{vdW}$ ,  $E_{pot}$  the bond stretching, the angle bending, the torsion energy, the electrostatic, the Van-der-Waals energy, and the total potential energy are denoted respectively.

In Table 2 we compare the presented energy with the energies obtained by the previous authors. We can see that for the “Boat” structure our energy is close to the quantum chemical approach. But for the “Zigzag” structure our energy is much larger.

Table 1. Calculated relative energies ( $\text{kcal/mol}$ )

	$\Delta E(\text{“Boat”}-\text{“Chair”})$	$\Delta E(\text{“Zigzag”}-\text{“Chair”})$
$E^{bond}$	0.4253	0.0369
$E^{angle}$	0.6683	1.0605
$E^{torsion}$	-0.5681	0.3317
$E^q$	0.0879	0.195
$E^{vdW}$	0.8983	0.0724
$E_{pot}$	1.5118	1.6965

Table 2. Analysis of the relative energies  $E_{pot}$  ( $\text{kcal/mol}$ )

	$\Delta E(\text{“B”}-\text{“C”})$	$\Delta E(\text{“Z”}-\text{“C”})$
Presented study	1.512	1.697
O. Leenaerts, quantum chemical calculation	1.73	0.83
V. Artyukhov, quantum chemical calculation	1.71	0.82
V. Artyukhov, GROMACS	1.691	0.855

#### 3.2. Equilibrium structure

The geometrical parameters in isolated layers for three configurations are presented in Tables 3–5. The crystal structure parameters  $a$ ,  $b$  and the distances between the atoms (in  $\text{\AA}$ ) and angles (in  $\text{deg}$ ) are given.

#### 3.3. Deformation and Temperature extension

We design the FG membrane as an orthotropic material with the various stiffness coefficients in directions  $X$  and  $Y$ . For calculation of these stiffness and of the corresponding

Table 3. “Chair”, 0 K

	$a$	$b$	$a/(b\sqrt{3})$	$d_{CC}$	$d_{CF}$	$\varphi_{CCC}$	$\varphi_{CCF}$	$\theta_{CCCF}$
Presented study	4.579	2.644	1.000	1.590	1.393	112.5	106.2	64.2
V. Artyukhov	4.521	2.611	1.000	1.584	1.382	110.9	108.0	61.9
O. Leenaerts	4.503	2.600	1.000	1.579	1.371	110.8	108.1	-

Table 4. “Boat”, 0 K

	$a$	$b$	$a/(b\sqrt{3})$	$d_{CC}$	$d_{CF}$	$\varphi_{CCC}$	$\varphi_{CCF}$	$\theta_{CCCF}$
Presented study	4.642	2.629	1.019	1.592 1.635	1.392	111.3 115.5	104.2 104.4	-113.3 67.2
V. Artyukhov	4.617	2.585	1.031	1.574 1.667	1.377	114.0	104.0 107.4	-115.9 66.9
O. Leenaerts	4.603	2.574	1.032	-	-	-	-	-

Table 5. “Zigzag”, 0 K

	$a$	$b$	$a/(b\sqrt{3})$	$d_{CC}$	$d_{CF}$	$\varphi_{CCC}$	$\varphi_{CCF}$	$\theta_{CCCF}$
Presented study	4.257	2.668	0.921	1.594 1.588	1.393	113.6 115.7	103.8 101.8	-68.1 158.0
V. Artyukhov	4.200	2.635	0.920	1.567 1.602	1.382	115.6	103.6 106.2	-65.8 156.6
O. Leenaerts	4.183	2.625	0.920	-	-	-	-	-

Poisson’s ratios we use the relations [18]

$$\begin{aligned} e_{11} &= \frac{1}{E_1}\sigma_{11} - \frac{\nu_{12}}{E_2}\sigma_{22} - \frac{\nu_{13}}{E_3}\sigma_{33}, & e_{13} &= \frac{1}{G_{13}}\sigma_{13}, \\ e_{22} &= -\frac{\nu_{21}}{E_1}\sigma_{11} + \frac{1}{E_2}\sigma_{22} - \frac{\nu_{23}}{E_3}\sigma_{33}, & e_{23} &= \frac{1}{G_{23}}\sigma_{23}, \\ e_{33} &= -\frac{\nu_{31}}{E_1}\sigma_{11} - \frac{\nu_{32}}{E_2}\sigma_{22} + \frac{1}{E_3}\sigma_{33}, & e_{12} &= \frac{1}{G_{12}}\sigma_{12}. \end{aligned} \quad (3)$$

Here  $E_i$ ,  $G_{ij}$ , and  $\nu_{ij}$  are the Young modules, the shear modules and Poisson’s ratios respectively, and the following restrictions are valid

$$E_1\nu_{12} = E_2\nu_{21}, \quad E_1\nu_{13} = E_3\nu_{31}, \quad E_2\nu_{23} = E_3\nu_{32}. \quad (4)$$

For estimation of the FG stiffness we fulfill the extension-compression simulation of FG membranes. The velocities of deformation are equal to 0.002 and 0.005 Å/ps (or 0.2 and 0.5 m/s). Two problems are solved, namely the problem of extension-compression with 1D stress state in the direction  $X$  and in the direction  $Y$ . As in all 2D plate theories we put  $\sigma_{33} = 0$ . Under there assumptions we get

$$e_{11} = \frac{\sigma_{11}}{E_1}, \quad e_{22} = -\nu_{21} \frac{\sigma_{11}}{E_1}, \quad (\sigma_{22} = 0); \quad (5)$$

$$e_{22} = \frac{\sigma_{22}}{E_2}, \quad e_{11} = -\nu_{12} \frac{\sigma_{22}}{E_2}, \quad (\sigma_{11} = 0). \quad (6)$$

Our algorithm allow us to measure and calculate only 2D stiffness's, and like this [8], [19] we introduce the “2D Young's modules”  $\tilde{E}$  by relations

$$\tilde{E}_1 = E_1 \cdot h_{E1}, \quad \tilde{E}_2 = E_2 \cdot h_{E2}, \quad (7)$$

where  $h_{E1}$ ,  $h_{E2}$  are the effective thickness's of the extension-compression simulation of FG membranes.

The extension-compression simulation is fulfilled for three studied crystal configurations of FG. We compare our results with the published early theoretical results. Our results concerning the Young's modules are correlated very accurately with the quantum chemical calculation [8] (see Table 6). But there is the essential disagreement of the Poisson's ratios. Also we mark the essential influence the structural defects to the Young's modules.

It occurs that the experimental values [2] of the Young's modulus  $\tilde{E} = 100 \pm 30 \text{ N/m}$  are 2–2.5 times lower than the theoretical ones. To explain this difference we investigate the membrane with the large number of defects.

From 400 pairs of atoms of a crystal lattice  $(CF)_m$  structure “Chair” we choose by a random way  $N_i$  pairs of atoms and for them we change the position of fluorine atoms into opposite ones with respect to the plane of membrane. The calculations are fulfilled for  $N_i = 8, 20, 40$  and 100 defects. The obtained elastic modules for structures with defects better agree with the experimental results.

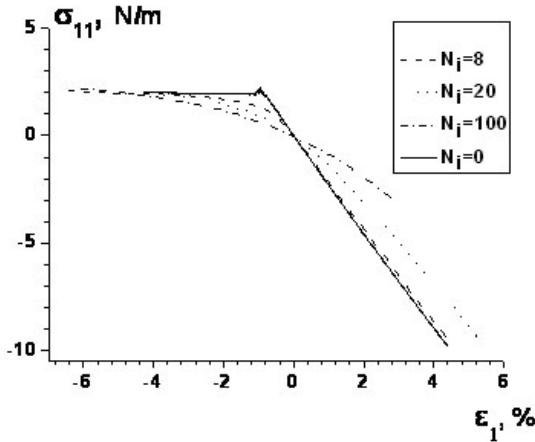


Fig. 2. The dependence between stress and extension for structures with defects

Our results shows (see Fig. 2) that the crystallic material is linearly elastic for the comparatively large deformations (until 2%), but for structures with defects are linear only for deformation 0.1 – 0.2%.

Also we fulfill the simulation of FG membranes with the beam stress state and calculate the bending stiffness of membranes. The magnitudes of bending constants for FG membranes are estimated by using the Euler's formula of the critical compressive load for a thin beam. For the periodic boundary conditions the plate loses its stability at the second bending mode and the Euler formula in the  $X$  direction gives

$$F_x^{cr} = D_1 l_y \frac{4\pi^2}{l_x^2}, \quad D_1 = E_1 \frac{h_{D1}^3}{12}, \quad (8)$$

where  $D_1$  is the bending stiffness, and  $h_{D1}$  is the effective membrane thickness at the cylindrical bending,  $E_1$  is the Young's modulus and  $l_x$ ,  $l_y$  are the cell dimensions in the  $X$  and  $Y$  directions.

The compression simulation gives us the critical force  $F_x^{cr}$ , and by first equation of (8) we get  $D_1 = D_1(F_x^{cr})$ .

We assume that

$$h_{D1} = h_{E1} = h_1, \quad h_{D2} = h_{E2} = h_2, \quad (9)$$

and calculate the membrane effective thickness  $h_1$ ,  $h_2$  from (7), (8)

$$h_1 = \sqrt{\frac{12 D_1}{\tilde{E}_1}}. \quad (10)$$

By such way we estimate the bending stiffness's  $D_1$ ,  $D_2$  and effective thicknesses  $h_1$ ,  $h_2$ , but in the case with the large number of defects ( $N_i = 20$ ,  $40$ ,  $100$ ) this way is unacceptable because the critical point is not definite. In these case we suppose that  $h_i$  are done and equal to the previous values of  $h_1$ ,  $h_2 = 2.6$ ,  $2.7 \text{ \AA}$ , and estimate values of  $D_1$ ,  $D_2$  by relation (10).

To estimate the numerical error we fulfill calculations for various values  $l_x$ ,  $l_y$ .

Also we fulfill calculations for various temperatures  $1$ ,  $100$ ,  $300$  and  $500 \text{ K}$  and calculate the coefficient of temperature extension (see Table 7). Calculations with the temperature  $1 \text{ K}$  are used for the comparison with the quantum chemical calculation at the temperature  $0 \text{ K}$ .

Table 6. Modulus  $\tilde{E}$  ( $N/m$ ), Poisson's ratios  $\nu$ , bending stiffness  $D$  ( $N \cdot m$ ) and effective thickness  $h$  ( $\text{\AA}$ ) of FG membrane for temperatures  $1 \text{ K}$  or  $1 \text{ K} / 300 \text{ K}$

Structure	direction	$\tilde{E}$	$\tilde{E}$ [8]	$\nu$	$\nu$ [8]	$D \times 10^{20}$	$h$
“Chair”	X	231 / 236	243	0.22 / 0.22	0.07	100	2.3
	Y	236 / 237	243	0.22 / 0.22	0.07	120	2.5
“Boat”	X	342 / 336	230	0.12 / 0.12	-0.01	185	2.5
	Y	234 / 236	262	0.08 / 0.08	-0.01	260	3.7
“Zigzag”	X	167 / 171	117	0.11 / 0.12	0.05	185	3.6
	Y	251 / 252	271	0.17 / 0.17	0.11	210	3.2
random $N_i = 8$	X	200 / 213	-	0.17 / 0.15	-	114	2.6
	Y	220 / 222	-	0.18 / 0.18	-	134	2.7
$N_i = 20$	X	118 / 119	-	0.08 / 0.10	-	66*	2.6*
	Y	177 / 178	-	0.13 / 0.15	-	108*	2.7*
$N_i = 40$	X	120 / 117	-	0.09 / 0.09	-	68*	2.6*
	Y	177 / 176	-	0.14 / 0.13	-	108*	2.7*
$N_i = 100$	X	76 / 80	-	0.11 / 0.10	-	43*	2.6*
	Y	141 / 137	-	0.20 / 0.22	-	86*	2.7*

Table 7. The coefficients of temperature extension

	“Chair”	“Boat”	“Zigzag”	random defects
$\alpha_x \times 10^6$	4.3	3.0	7.6	1.9 - 6.5
$\alpha_y \times 10^6$	4.5	5.0	4.7	4.3 - 5.2

In addition we get a number of calculations with the various parameters in the equations (1), (2). Our results show that the better coincidence with the quantum chemical results gives the force field OPLS/AA with correction [1], but the further corrections are desirable.

### Acknowledgements

The research is supported by Division of Chemistry and Materials Technologies of RAS, grant of program N2; grant 11-02-01453; and Russian Foundation of Basic Investigations, grant 09-01-92002-HHC-a.

### References

- [1] Artyukhov V. I., Chernozatonskii L. A. // J. Phys. Chem. A, 2010. V. 114. No. 16. P. 5389–5396.
- [2] Nair R. R., Ren W. et al. // Small, 2010. V. 6, No. 24. P. 2877–2884.
- [3] Robinson J. T. et al. // Nano Lett., 2010, V. 10, P. 3001.
- [4] Withers F., Dubois M., Savchenko A.K. // Phys. Rev. B, 2010, V. 82, 073403.
- [5] Cheng S.-H. et al. // Phys. Rev. B, 2010, V. 81, 205435.
- [6] Osuna S. et al. // J. Phys. Chem. C, 2010. V. 114. P. 3340–3345.
- [7] Charlier J.-C., Gonze X., Michenaud J.-P. // Phys. Rev. B, 1993. V. 47. No. 24. P. 16162–16168.
- [8] Leenaerts O., Peelaers H. et al. // Phys. Rev. B, 2010. V. 82, No. 19, 195436.
- [9] Klintenberg M., Lebegue S., Katsnelson M. I., Eriksson O. // Phys. Rev. B, 2010. V. 81. 085433.
- [10] Samarakoon et al. // Small, 2011. V. 7. No. 7, P. 965–969.
- [11] Watkins E. K., Jorgensen W. L. // J. Phys. Chem. A, 2001, V. 105, No. 16, P. 4118.
- [12] Borodin O., Smith G. D., Bedrov D. // J. Phys. Chem. B, 2002. V. 106. No. 38. P. 9912–9922.
- [13] Jang S. S., Blanco M., Goddard W. A., Caldwell G., Ross R. B. // Macromol., 2003. V. 36. No. 14. P. 5331–5341.
- [14] Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids. — Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [15] Lemak A. S., Balabaev N. K. // Mol. Simul. 1995. V. 15. No. 4. P. 223.
- [16] Lemak A. S., Balabaev N. K. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. No. 15. P. 1685.
- [17] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Gunsteren W. F., Nola A., Haak J. R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. No. 8. P. 3684.
- [18] Rodionova V. A., Titaev B. F., Chernykh K. F. Applied theory of anisotropic plates and shells. — SPb.: SPbGU, 1996. — 278 p.
- [19] Zhou J., Huang R. // J. Mech. and Phys. of Solids, 2008. V. 56. P. 1609–1623.

## SIMULATION OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN COPPER NANOPARTICLES UNDER COLLISION

A. Yu. Smolin<sup>1</sup>, N. V. Roman<sup>2</sup>, K. P. Zolnikov<sup>1</sup>, S. G. Psakhie<sup>1</sup>, V. K. Kedrinskii<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS,  
Tomsk, Russia

<sup>2</sup>Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>3</sup>Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the RAS,  
Novosibirsk, Russia  
asmolin@ispms.tsc.ru

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

The copper nano-sized particles collision under various loading condition was studied in the paper. The special attention was paid to changes in structure of the particles. The numerical investigations were performed by molecular dynamics method. The inter-atomic interaction was described within the embedded atom method. The initial particles were of ideal crystal structure, spherical shape, radius of 6–15 nm. The velocity of collision was varied from 200 up to 1000 m/s, rotation of the particles with the speed up to  $1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  was applied in some calculations. It was shown that specific changes in initial ideal crystal structure of the particles took place under interaction, and the shape of the final particle was not symmetric one. The changes in potential energy of the particles, structural transformation from one type of the crystal lattice to another one as well as quasi-amorphous regions formation were studied in detail.

**Keywords:** structural transformation, nanoparticles, collision, molecular dynamics.

Simulation of nanoparticles collision is an actual problem having many practical applications such as surface treatment, new materials manufacturing, etc. Here it is important to consider the structural transformation in material of the particles. In particular, for the powder coating on the substrate it is required to increase the degree of mechanical activity of both the particles and the substrate. In addition, the collision process of powders in high cumulative flows is one of the most promising techniques for the synthesis of nanoparticles of complex composition, as well as nanoparticles with a block structure having novel properties [1, 2].

3D case of nano-particles collision was studied using molecular dynamics method [3, 4]. Inter-atomic interaction was described within the embedded atom method (Mishin's potential) and corresponded to copper. This approach allows to describe elastic properties, energy of structural defects, surface energy, melting temperature and other properties with high level of accuracy [5–7].

In [5] calculations were performed for a wide range of collision velocities of copper clusters with a diameter 1 and 2 nm. It was shown that depending on the size and velocity of nanoclusters the two modes of repulsion or association were possible. The conditions of bound state formation and the parameters characterizing the interaction were established. In particular, it was shown that in such nano-objects kinetic temperature in the contact area under collision did not reach melting point and the resulting relationship is determined exclusively by the interaction potential.

In this paper the particle size was much large and varied from 6 up to 15 nm. At that the velocity of each particle varied from 100 up to 1000 m/s. The initial particles had almost spherical

shape and ideal crystal structure under zero temperature. The changes in potential energy and crystal structure of the particles, also as transformation from one type of crystal structure to another one and formation of quasi amorphous region was analyzed.

At the first step central collision of particles was investigated. Calculations showed that the final shape of the particles formed under collision varied from dumbbell to the disk-like depending on the velocity and the size of the initial nanoparticles. In collisions of nanoparticles with velocities ranging from 500 m/s and higher their initial ideal structure undergoes irreversible changes (Fig. 1,c). Nevertheless, after "annealing" at finite temperatures fragments of crystal structure appeared in the resulting nanoparticle. In Fig. 1,d small dots show the atoms not forming any crystal structure, and large gray spheres show atoms, forming a face-centered cubic (fcc) structure.

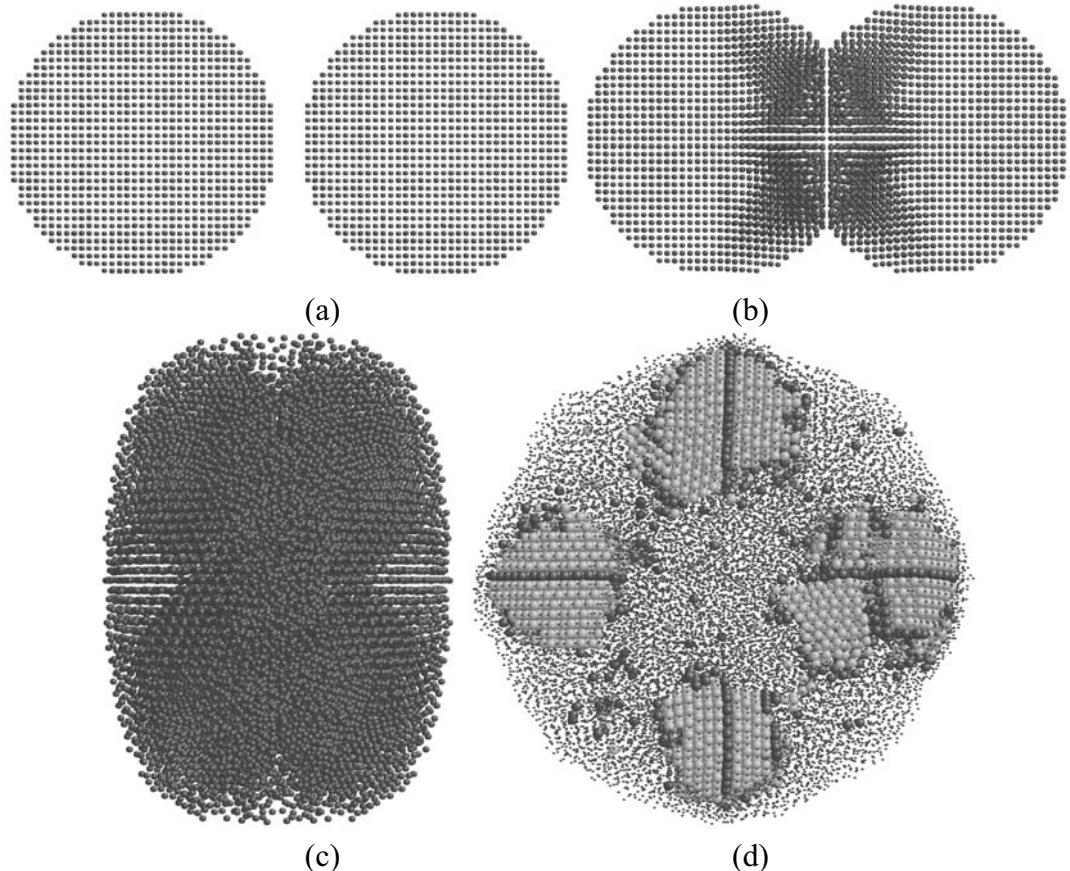


Fig. 1. Nanoparticle structure at different times of collision: a)  $t=0$ ; b)  $t=1.1$  ps; c)  $t=3.4$  ps; and after "annealing" at  $100^{\circ}\text{K}$  and relaxation to  $T = 0^{\circ}\text{K}$  (d)

It should be noted that because of their crystalline structure the original simulated nanoparticles, strictly speaking, had not perfect spherical shape but regular polyhedra. Therefore, the thresholds velocities at which the nanoparticles are deformed irreversibly, depend on how they touch under collision (by faces, edges, vertices, etc.).

The resulting nanoparticle fragmented after relaxation was rather stable and differed from initial nanoparticles by redundant potential energy (Fig. 2).

At the second step of the study special attention was paid to the influence of particles rotation on the change in their structure during the impact. Linear velocity of the collision of the particles varied in the range from 200 to 1000 m/s, and their angular velocity from 0 to  $1.5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

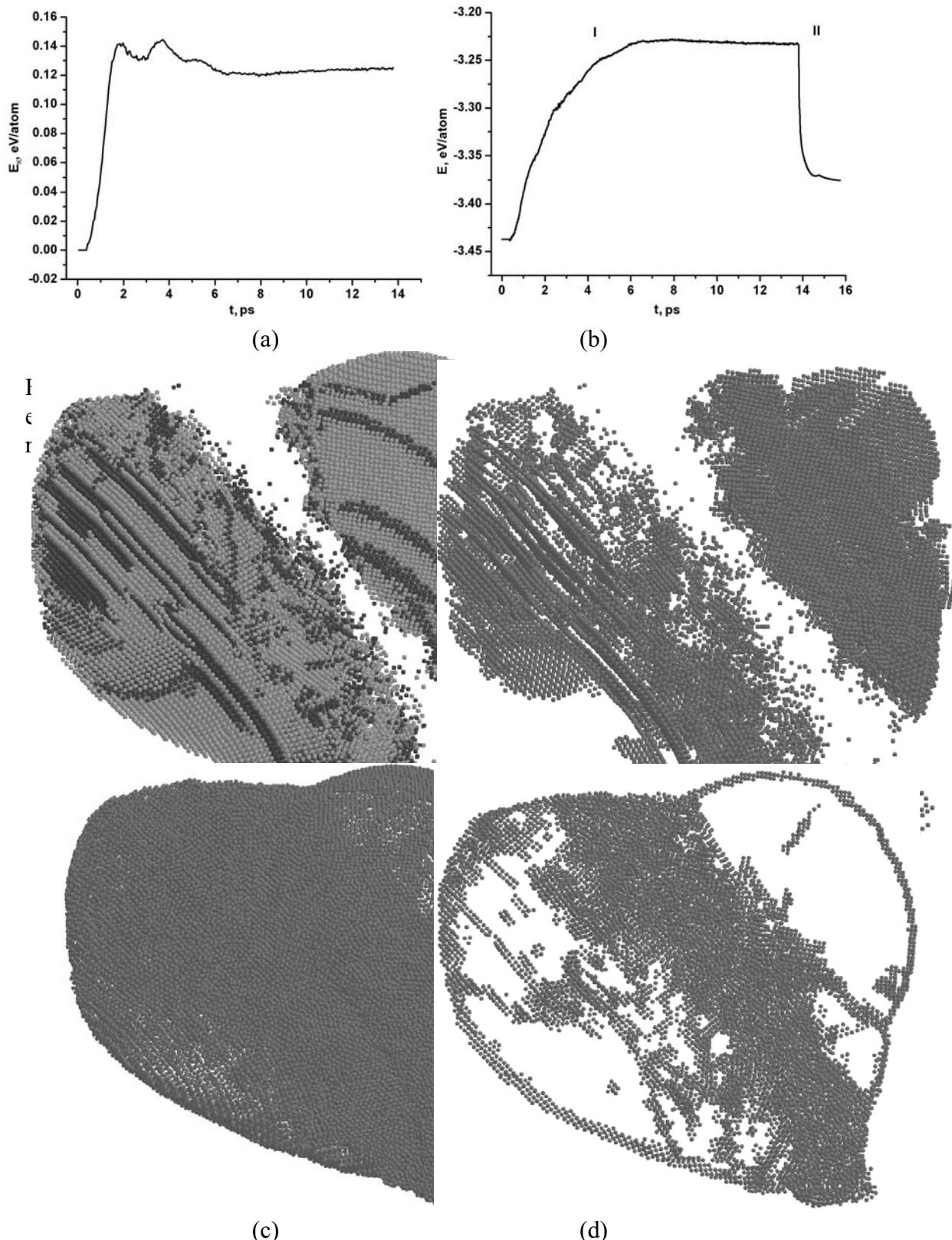


Fig. 3. Atomic structure after collision of two particles. Only atoms forming certain structures are shown: (a) fcc and hcp, (b) fcc, (c) quasi-amorphous structure, (d) section of quasi-amorphous structure by YZ-plane.

Fig. 3 shows the calculation results of two particles collision when one (right) is moving steadily with a velocity of 1000 m/s, and the second rotates with angular velocity  $1.5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ . One can see that after the collision structure of nanoparticles degenerates from an ideal fcc crystal structure into a “mixture” of the fcc, hexagonal close-packed (hcp) and quasi-amorphous structure. Moreover, the atoms forming the hcp structure, are located in parallel planes, dispersed in space relatively to each other. The maximum concentration of a quasi-amorphous structure is attained in the zone of direct interaction between the nanoparticles.

Calculations showed that the shape of final nanoparticle can vary significantly depending on the angular and linear velocities of the collision. Obviously, that due to rotation of one of the particles the final shape of the resulting nanoparticle is not symmetric (Fig. 3) in contrast from the collision without rotation (Fig. 1).

Based on calculations conducted, one can conclude that as a result of collisions of copper nanoparticles of 6–15 nm in diameter at velocity above 500 m/s, their structure undergoes irreversible changes. The original crystal structure of nanoparticles is completely destroyed, subsequent relaxation leads to formation of fragmented crystal structure. The resulting nanoparticles after the relaxation processes have redundant potential energy, whose value depends on several factors, such as the geometric dimensions of the initial nanoparticles, the velocity of their collision, the relaxation and annealing temperature. The presence of rotation can play a very important role. For example, such collisions produce a larger part of the amorphous structure, which has a high degree of mechanical activity. In particular, this effect may be useful in the deposition, production of activated powders, etc.

Thus we have shown that as a result of high-velocity collision it is possible to arrange the synthesis of nanoparticles with a blocked crystalline structure having new properties, the production of which by conventional methods is difficult or impossible. The use of such nanoparticles is promising in various directions of high technology, particularly in the chemical processes (e.g. catalysis), and the development of new structural and functional materials with special physical properties (e.g., magnetic). As a further development of the above studies it is interesting to consider the interaction of particles of different material and particles with various defects such as vacancies and interstitial atoms.

### Acknowledgements

This work was supported by the interdisciplinary integration project No. 32 of SB RAS for 2009–2011. The authors thank S. Yu. Korostelev and D. S. Kryzhevich for assistance in the calculations.

### References

- [1] Kinelovskii S.A., Gromilov S.A. // Fizika Goreniia i Vzryva, 2002. V. 38, No. 1. P. 129.
- [2] Kinelovskii S.A., Gromilov S.A. // Zh. Strukturnoy Khimii, 2003. V. 44, No. 3. P. 486.
- [3] Hockney R.W., Eastwood J.W. Computer Simulation Using Particles. — Taylor & Francis, 1989. — 540 p.
- [4] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator // URL: <http://lammps.sandia.gov/> (Access date: 30.03.2011).
- [5] Berch A.V., Lipnitskii A.G., Chulkov E.V. // Poverkhnost, 1994. No. 6. P. 23.
- [6] Rusina G.G., Berch A.V., Sklyadneva I. Yu., Eremeyev S.V., Lipnitskii A.G., Chulkov E.V. // Fizika Tverdogo Tela, 1996. V. 38, No. 4. P. 1120.
- [7] Eremeev S.V., Lipnitskii A.G., Potekaev A.I., Chulkov E.V. // Physics of Low-Dimensional Structures, 1997. No. 3–4. P. 127.
- [8] Golovnev I.F., Golovneva E.I., Fomin V.M. // Physical Mesomechanics, 2007. V. 10, No. 3–4. P. 148.

## LOCALIZATION OF BENDING VIBRATIONS IN THE SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES

V. V. Smirnov, D. S. Shepelev, L. I. Manevitch

Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia

vvs@polymer.chph.ras.ru

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

The main result of this work is that the small-amplitude long wavelength bending oscillations of carbon nanotubes (CNT) become localized ones if the intensity of initial excitation exceeds some threshold which depends on the CNT length. This localization results from the intensive resonant interaction of zone-boundary and nearest modes in the weakly nonlinear regime that leads to loss of stability of the zone-boundary mode as to the first step. The further development of resonant interaction leads to effective confinement of energy in the part of the system only. We study this process in the terms of Limiting Phase Trajectories and demonstrate the usefulness of transition from “modal” to “effective particles” representation for description of the system under consideration. We also show that the similar tendency to localization of oscillation is the common property of the systems, the eigenvalue spectra of which are non-equidistant ones near their edges.

**Keywords:** carbon nanotubes, bending, nonlinear energy localization.

### 1. Introduction

The carbon nanotubes (CNTs) are of great interest not only as the objects that can have large potential use in nanotechnology processes and devices, but also as ideal model systems to check the many physical principles. This work deals with the analysis of localization of bending vibrations of single-walled carbon nanotubes. Such an analysis has to demonstrate both a new phenomenon – localization of bending vibrations of CNTs – and the efficiency of the used approach for description of specific strongly nonlinear behavior which cannot be adequately understood in terms of nonlinear normal modes.

### 2. The model

To consider the nonlinear localization of CNTs vibrations we should reduce the description of CNT to that of some effective one-dimensional system. Keeping in mind this objective we consider a single-wall carbon nanotube of a finite length and cut it ideally into the  $N$  rings by planes which are perpendicular to the tube axis (Fig. 1). The actual choice of the ring width has to reflect the real properties of the CNT (in particular, its chirality). From the other side the width has not to be too large, because the deformation of the ring along the axis is regarded as a constant one.

It is known that the mechanical properties of single-wall carbon nanotubes are well described within the continuum approach, when the tube is replaced by a cylinder shell with an effective thickness  $\delta$ . In this framework the potential energy of the CNT can be represented as the sum of deformation energy of the individual rings

$$U_n = \int_0^{2\pi} \left[ \frac{1}{2} ESR\varepsilon^2 + \frac{1}{2} EJR\kappa^2 \right] d\theta \quad (1)$$

and the interaction energy between neighbor rings, which should be described as

$$V_n = \int_0^{2\pi} \left[ \frac{1}{2} E J' R \kappa_{||}^2 + \frac{1}{2} E \varepsilon_{||}^2 \right] d\theta \quad (2)$$

Here  $\varepsilon$  is the deformation of the contour length,  $\kappa$  is the flexural deformation of the ring (curvature),  $\kappa_{||}$  is the bending strain along the tube axis,  $\varepsilon_{||}$  is the longitudinal strain (along the tube axis),  $E, J, J'$  is Young's modulus, moment of inertia of the ring and the moment of inertia in the plane passing through the axis of the tube,  $S = R\delta$  is the effective square of the element of the section of the ring. Because we deal with the small-amplitude vibrations, the energy of the Van der Waals interactions is negligible. To obtain the total potential energy of the CNT we should sum the expressions (1, 2) along the tube axis.

One of the main types of nanotube deformation is bending one. In particular, the action of concentrated external forces which are perpendicular to the axis of the CNT leads to a strain that can be represented as a pure bending in the plane perpendicular to the axis of CNTs in combination with a bend along the cylinder. In the first approximation we can ignore the deformation of the middle surface and consider only the bending deformation. (Accounting for the average tensile strain of the surface somewhat complicates the calculations but does not lead to qualitatively new results.) Thus, the observed deformation is a combination of two modes along the CNT axis (a homogeneous deformation with the wave vector  $k_z = 0$  and the mode with  $k_z = 2\pi/N$ ), the ring being changed its form into elliptical one (see Fig. 1).

Then we can characterize the deformation of carbon nanotubes by a single variable – the amplitude of the elliptical deformation. Indeed, assuming that the bending strain in each section of the CNT is presented as  $X \cos 2\theta$ , where  $\theta$  – the azimuth angle, and  $X$  – the amplitude, after integration over the angle  $\theta$ , we obtain the following expression for the strain energy:

$$U_{tot} = \pi \sum_{n=1}^N \left[ \frac{1}{2} E J R \kappa_n^2 + \beta \kappa_n^4 + \frac{1}{2} E J' \kappa_{||,n}^2 \right], \quad (3)$$

$$\kappa_n = \frac{X_n}{R}, \quad \kappa_{||,n} = \frac{X_{n+1} - 2X_n + X_{n-1}}{R}, \quad (4)$$

where  $\kappa_n$  is the deformation of the  $n$ -th ring and  $\kappa_{||,n}$  – corresponds to inter-ring interaction. The strain energy (3) contains also the anharmonic terms ( $\sim \beta \kappa_n^4$ ), which must be taken into account when calculating the dynamics of carbon nanotubes. First of all, it concerns to the vibrations of the ring profile. From symmetry considerations it follows that the anharmonic contribution is the fourth-order strain. Its exact form can be derived directly from the atomic interaction potentials. When the flexural deformation of the ring contour occurs, the main part of the deformation energy corresponds to angular component of interatomic potentials, which is characterized by the nonlinearity of soft type. So the coefficient  $\beta$  should be negative.

It is easy to see that the potential energy in the form of (3) reduces the problem of small-amplitude oscillations of carbon nanotubes to a system of ordinary differential-difference equations for the variables  $X_n$ . The significant characteristic feature of the eigenvalue spectrum of such a system is the existence of a gap determined by the bending oscillations of the ring with a frequency  $\omega_2 \sim E J R / a^2$ , where  $a$  – “lattice constant”, i.e. effective width of the ring, and the second one – the spectrum crowding near its edges corresponding to the wave numbers  $k_z = 0$  and  $k_z = \pi$ .

$$\omega^2 = \omega_0^2 + 16c^2 \sin^4 \frac{k_z}{2}, \quad \omega_0^2 = \frac{\pi E J R}{a^2}; \quad c^2 = \frac{\pi E R J'}{a^2}$$

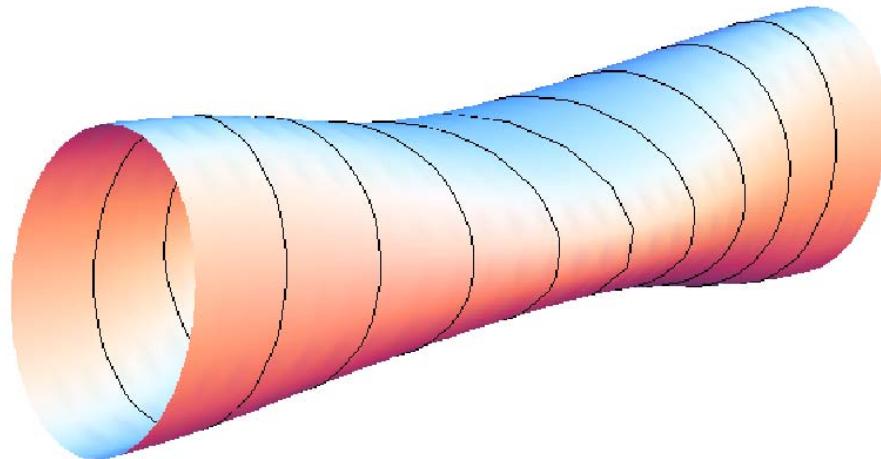


Fig. 1. CNT under external forces applied in the center of CNT in the direction which is perpendicular to the tube axis. Thin lines show the boundaries of the effective rings

Such peculiarities of the spectrum make it to be similar to that of the one-dimensional chain (involving longitudinal bonds), on an elastic support (i.e. the model of the Klein-Gordon or the Frenkel-Kontorova). A similar model with periodic boundary conditions was recently considered by us [1], where the asymptotic analysis of the equations of motion was discussed in detail. It was shown that while the amplitude of excitation increases the significant role of resonant interaction between closely spaced modes can be revealed (it relates especially the interaction between zone-boundary mode and the nearest to it). In the present case it corresponds to the modes with wave numbers  $k_z = 0$  and  $k_z = 2\pi/N$  along the CNT, which describe the deformation of carbon nanotubes as a result of the excitation (Fig. 1). The influence of resonant interaction of non-linear normal modes leads to a loss of stability of the boundary mode ( $k_z = 0$ ), and eventually to the emergence of the energy localization in the system. Qualitatively, this process can be described as follows: a resonant interaction of two closely spaced modes with small amplitudes leads to periodic redistribution of energy with a characteristic time which is inversely proportional to the frequency difference. This process can be naturally regarded as the beats between the “effective” particles, each of which contains about half of the system’s atoms. Such a behavior is specific for the harmonic system, where the period does not depend on the amplitude. The effect of nonlinearity leads to the nonlinear beats. At a certain critical level of excitation the zone-boundary mode becomes unstable in the systems with soft nonlinearity ( $\beta < 0$ ). The loss of stability of the boundary mode leads to the emergence of new stationary solutions and a separatrix passing through the unstable stationary point. At the same time the behavior of the trajectories corresponding to the beats remains without qualitatively changes. The fundamental change occurs when the excitation energy reaches the value, at which the energy of the beating becomes equal to that of the separatrix. In this case, the beats in the system are generally prohibited and the energy is “trapped” in the domain of initial excitation. Of course, such localization covers large areas corresponding approximately to a half of the chain (in the framework of two-mode approach, we have not the tools to describe a higher degree of localization, because it requires a participation of the shorter nonlinear modes). Therefore, we have a qualitative picture, so to say the manifestation of the nucleating of the localization, that clarifies the origin of the breathers formation. As the result of computer simulations, we can accurately estimate in this model the threshold of localization, and the profile of the localized

solutions. The energy contribution of other modes to this process does not usually exceed 10-20% of the initial excitation energy.

The procedure for analysis of dynamic equations and the determination of thresholds in the asymptotic approach are discussed in detail in [1, 2]. In this case, we want to obtain an estimate of the localization threshold, without resorting to complex analytical calculations. We represent the variable  $X_n$  as a combination of the two modes (this representation adequately describes the deformation of CNTs, as it is shown in Fig. 1):

$$X_n(t) = \chi_0(t) + \chi_1(t) \cos \frac{2\pi n}{N} \quad (5)$$

where  $\chi_0(t)$  and  $\chi_1(t)$  are the amplitudes of the modes, which are the periodic functions with period  $2\pi/\omega_0$  and  $2\pi/\omega_1$  in the harmonic limit;  $\omega_0$  and  $\omega_1$  – the smallest eigenvalues (see (4)). However, the above-mentioned “effective particles” are described by a linear combination of normal modes:

$$\varphi_1 = \frac{\chi_0 + \chi_1}{\sqrt{2}}, \quad \varphi_2 = \frac{\chi_0 - \chi_1}{\sqrt{2}}, \quad (6)$$

and each of the “effective particles” corresponds to specific function  $\varphi$ . For these variables, the total “number of excitations”  $Y = |\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2 = |\chi_0|^2 + |\chi_1|^2$  is preserved. As it becomes apparent from expression (6), the beats realizing the energy transfer from one “effective particle” to another correspond to transition from one “pure” state (in the terms of effective particles  $\varphi_j$ ) to another “pure” state, while the zone-boundary normal mode corresponds to some “mixed” state. The “pure” states bound the attraction domains of  $\chi_0$  and they are the limiting phase trajectories (LPTs) [1]. The cessation of energy transfer from one “effective” particle to another one occurs when the energy of “effective” particles becomes equal to that of normal mode  $\chi_0$ . At that the LPT coincides with the separatrix that leads to the prohibition of the transition from “particle”  $\varphi_1$  to the “particle”  $\varphi_2$ . After substitution of expressions (5)–(6) into (3) and performance of some simple algebra we obtain the expression for threshold level of excitation:

$$|\chi_0|^2 + |\chi_1|^2 = \frac{4N(\omega_0^2 - \omega_1^2)}{3\beta} \sim -\frac{64N \sin^4 \frac{\pi}{N}}{3\beta} \sim -\frac{1}{\beta N^3}, \quad (\beta < 0) \quad (7)$$

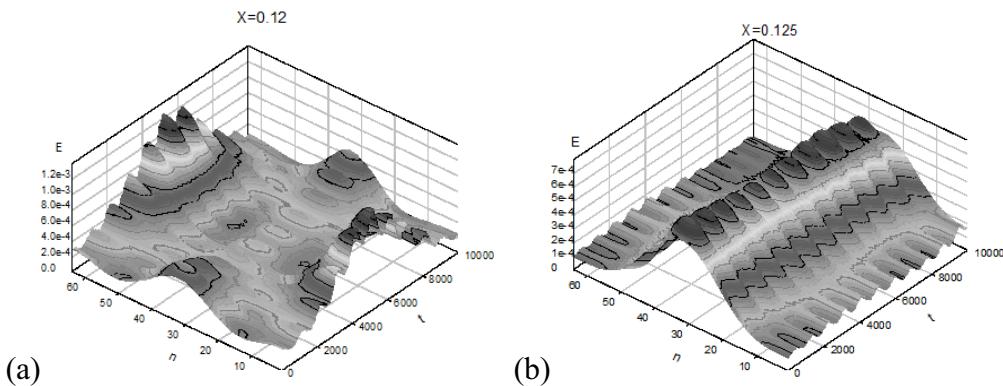


Fig. 2. 3D surface of energy distribution in the CNT with  $N = 64$ : (a) before and (b) after localization threshold. The beating corresponds to energy transfer from the central part of CNT (“particle”  $\varphi_1$ ) to the edge parts of it (“particle”  $\varphi_2$ ) and inversely. When the localization occurs the energy is confined in the central part of the CNT.  $n$  is the ring number; the time  $t$  is measured in the periods of zone-boundary mode  $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$

The above estimates (7) (with an accuracy about 10%) are in a good accordance with the threshold of localization observed in computer simulations (Fig. 2). In the following example, the numerical estimate of the threshold amplitude according to (5) gives a value of  $\chi_0 = \chi_1 \sim 0.1258$  while the localization is observed even at  $\chi_0 = \chi_1 \sim 0.1258$ .

### **3. Conclusion**

The brief qualitative analysis of the bending vibrations of CNT allows us to reveal the origin of non-linear behavior of the system under consideration. First of all, we observed the new nonlinear modes, which do not exist in the linear system and are created from the resonant interaction of the normal modes. The accurate asymptotic analysis which is similar to that made in [1, 2] leads to the clear manifestation of new normal modes. The transformation of the phase space originated from these new modes appearance leads to topological structure of phase space with some domains corresponding to the states with energy localization. We describe adequately the transition from intensive energy exchange between “pure” bending states to energy localization in terms of LPTs. And finally, the comparison with the previous papers [1, 2] allows us to conclude that such a behavior is a specific one for the system with unstable zone-boundary mode and the non-equidistant spectrum of linearized system. We suppose that the approach developed in the paper will be useful for investigations of the nonlinear systems of very different nature.

### **References**

- [1] Smirnov V. V., Manevitch L. I. // Acoustical Physics, 2011. V. 57, No. 2. P. 279.
- [2] Manevitch L. I., Smirnov V. V. // Phys. Rev., 2010, E 82, 036602.

## ON NEW PHASE INTERMEDIATE LAYERS IN NANOCOMPOSITES AS A SOURCE OF INCREASING THE ELASTIC MODULI

R. A. Filippov<sup>1</sup>, A. B. Freidin<sup>1</sup>, E. N. Vilchevskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Problems in Mechanical Engineering, RAS, Saint-Petersburg

[rmnfilippov@gmail.com](mailto:rmnfilippov@gmail.com), [alexander.freidin@gmail.com](mailto:alexander.freidin@gmail.com), [vilchevska@gmail.com](mailto:vilchevska@gmail.com)

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

We study an opportunity to increase elastic moduli of a nanocomposite due to stress-induced phase transformations which lead to the formation of intermediate new phase layers around nanoparticles. These layers enlarge the effective size of the particles which from now become inclusions made up of kernels (the initial nanoparticles) enclosed by new phase layers shells. Increasing the volume fraction of the inclusions can change the effective elastic moduli of the composite much more than one could expect in a case of the composite with a small volume fraction of initial nanoparticles. As an example we consider an isotropic composite with spherical particles under hydrostatic loading. We begin with considering the new phase formation around an isolated inclusion including the interface stability analysis. We show that stable two-phase states are impossible if both elastic moduli of the matrix increase due to phase transition and possible if the bulk modulus increases and the shear module decreases. Then, basing on a self-consistent approach, we describe the new phase formation around spatially distributed particles and study how external strains effects the new phase areas growth. Finally we demonstrate that the new phase layers formation can lead to increasing the effective bulk modulus of the composite.

**Keywords:** nanocomposites, intermediate layers, effective elastic moduli, phase transformations, stability.

### 1. Introduction

Carbon nanotube and fulleren reinforced nanocomposites have received increased attention in recent years because of their mechanical, electrical, optical and magnetoelectrical properties [4, 15, 16]. One of the surprising facts is that a small volume fraction of nano-inclusions may lead to significant effects which cannot be predicted by common mathematical model of composite materials made of a matrix and uniform inclusions. In a number of papers (see, e.g., [1, 4]) it was suggested that these effects may be related to the quality of the boundaries which separate the inclusions and matrix. But the theories of composite material usually imply ideal contacts at the inclusions boundaries and even in this case cannot give the effects declared.

To explain how a small volume fraction of particles may lead to disproportionately significant changes of mechanical properties of nanocomposites we suppose that this may be a result of the formation of intermediate layers surrounding the particles. The major hypothesis is that these layers appear as a result of phase transformation in matrix around the particles and the phase interfaces must satisfy thermodynamic equilibrium conditions. The formations of new phase layers increases the “effective” sizes of the particles. As a result the effective volume concentration of inclusions increases and, thus, effective elastic moduli change.

To simplify the derivations we consider a composite with isotropic spherical inclusions in isotropic matrix. This gives us a foreseeable script of general consideration and analytical basement for further verifications of numerical simulations.

Note that stress-induced phase transformations can be induced by external all-round compression/tension as well as by thermal stresses appeared because of the difference between thermal expansion coefficients of the inclusions and surrounding material. In fact, new phase areas can be formed under combined thermo-mechanical actions at the stage of the composite manufacturing. Since from the mathematical point of view thermal stresses can be reduced to stresses produced by mechanical loading, we consider further only external all-round tension/compression.

The following questions are being discussed within the above formulated elementary problem:

1. Is it possible to form the stable intermediate layers of a new phase if at least some of elastic moduli increase?

Given average strain and temperature, equilibrium and stable two-phase states are the microstructures which correspond to minimal value of the Helmholtz free energy of a body that differs from the strain energy only by a term related with free energies of the phases in stress free states and proportional to the new phase volume. The strain energy cannot decrease if all elastic moduli of the matrix increase due to phase transformation around the particles. Thus, we have to examine the case when some elastic moduli increase but the others decrease. From the mechanical point of view this means that we have to deal with a case for which the jump of the elasticity tensor due to phase transition is a non-signdefinite tensor, and in any case we need a stability analysis that is carried out in the present paper.

2. Is it possible to provide the controlled growth of the effective elastic moduli?

This question arises because, generally speaking, the stability of the two-phase state of the matrix can be lost and the instability may lead, particularly, to a spontaneous phase transformation of the whole matrix. That is why we find the interval of external strains at which two-phase states adjust to external strains and remain stable.

3. Is it possible to reduce stress concentration in the matrix due to the formation of new phase transition layers?

To answer this question we examine how the phase transformation effects the strain energy density spatial distribution. We demonstrate that in a case of the stable interface the phase transformation leads to the energy density decrease in the particle itself and in the matrix on the side of the parent phase. We also show the opportunity to reduce the energy density in all areas of the body. The intensity of the shear stresses also decreases.

## 2. Constitutive equations

We consider stress-induced phase transformations of martensite type accompanied by the transformation strain and changes of elastic moduli. Two-phase deformation of an elastic body is studied by a small strain approach.

Let new phase areas  $V_+$  be bounded by interfaces  $\Gamma$ . A problem on the equilibrium two-phase configurations of an elastic body is reduced to finding position of unknown interfaces  $\Gamma$  and displacement  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  sufficiently smooth at material points  $\mathbf{x} \notin \Gamma$ , continuous across  $\Gamma$ , and satisfying equilibrium and boundary conditions including conditions on the interface:

$$\mathbf{x} \notin \Gamma : \quad \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \quad \theta = \text{const}, \quad (1)$$

$$\mathbf{x} \in \Gamma : \quad [\mathbf{u}] = 0, \quad [\boldsymbol{\sigma}] \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (2)$$

$$[f] - \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle : [\boldsymbol{\varepsilon}] = 0, \quad \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_+ + \boldsymbol{\sigma}_-) \quad (3)$$

where  $\boldsymbol{\varepsilon}$  and  $\boldsymbol{\sigma}$  are strain and stress tensors,  $\theta$  is the temperature,  $f = f(\boldsymbol{\varepsilon}, \theta)$  is the Helmholtz free energy volume density,  $\mathbf{n}$  is the unit normal to the interface  $\Gamma$ , super- or subscripts “−” and “+” identify the values being taken for a material in the “−” and “+” phase states, respectively,

the brackets  $[\cdot] = (\cdot)_+ - (\cdot)_-$  denote the jump across  $\Gamma$ . Body forces, thermoelastic effects and surface energy are not taken into account. Note that from the displacement and traction continuity it follows that  $\langle \sigma \rangle : [\varepsilon] = \sigma_{\pm} : [\varepsilon]$ .

The conditions (2) are common contact conditions and can be satisfied on any contact surfaces in a body, as it is in composite materials. The additional thermodynamic condition (3) (known as the Maxwell relation) is related to an additional degree of freedom caused by an unknown phase boundary. This condition is the necessary (but not sufficient) condition for the energy minimization with respect to the position of the interface. Namely the thermodynamic equilibrium condition (3) imposes the restrictions on the existence and geometry of new phase areas (see, e.g., [9, 10]).

We consider a two-well strain-energy function:

$$f(\varepsilon, \theta) = \min_{-,+} \{ f^-(\varepsilon, \theta), f^+(\varepsilon, \theta) \}, \quad (4)$$

$$f^{\pm}(\varepsilon, \theta) = f_0^{\pm}(\theta) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_{\pm}^p) : \mathbf{C}_{\pm} : (\varepsilon - \varepsilon_{\pm}^p).$$

Upper and lower scripts “+” and “-” in relationships correspond to each other. 1D-sketch of the free energy density dependence is shown in Fig. 1

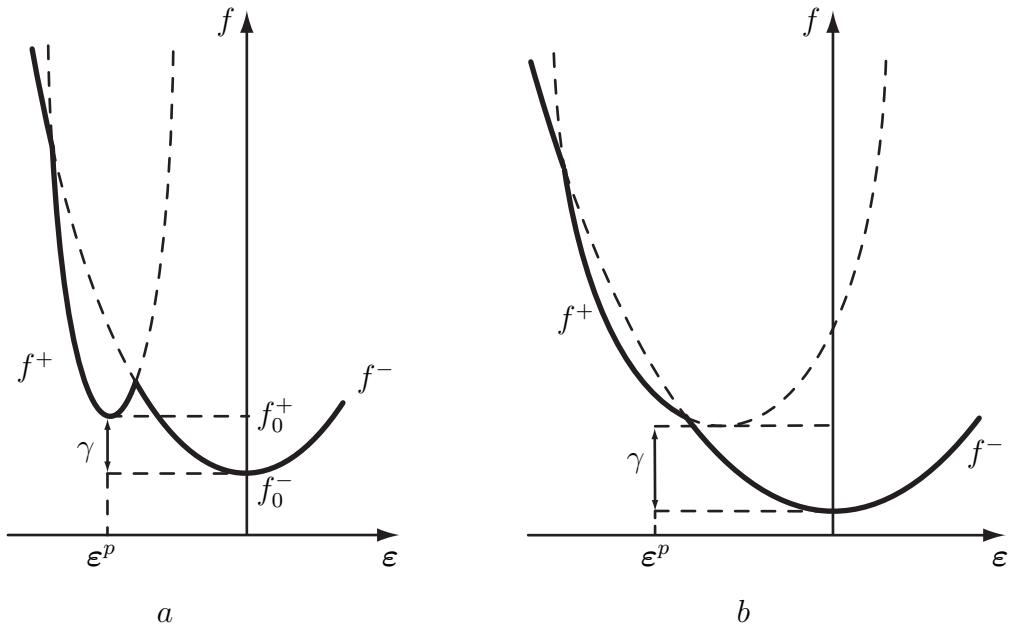


Fig. 1. Free energy volume density: *a* – case 1, *b* – case 2

By (4), the constitutive equations take the form:

$$\sigma_{\pm}(\varepsilon) = \mathbf{C}_{\pm} : (\varepsilon - \varepsilon_{\pm}^p), \quad \varepsilon \in \mathcal{E}_{\pm} \quad (5)$$

where  $\mathcal{E}_{\mp}$

$$\mathcal{E}_- = \{\varepsilon : \varphi(\varepsilon) > 0\}, \quad \mathcal{E}_+ = \{\varepsilon : \varphi(\varepsilon) < 0\}, \quad \varphi(\varepsilon) = f^+(\varepsilon) - f^-(\varepsilon)$$

are the domains of definition of the phases “-” and “+” in strain space.

The parameters  $\mathbf{C}_{\pm}$ ,  $f_0^{\pm}$  and  $\varepsilon_{\pm}^p$  are the elasticity tensors, free energy densities and strain tensors in unstressed phases “ $\pm$ ”, respectively. If  $\varepsilon_+^p = 0$  or  $\varepsilon_-^p = 0$ , then  $[\varepsilon^p] \equiv \varepsilon^p$  is the transformation eigenstrain.

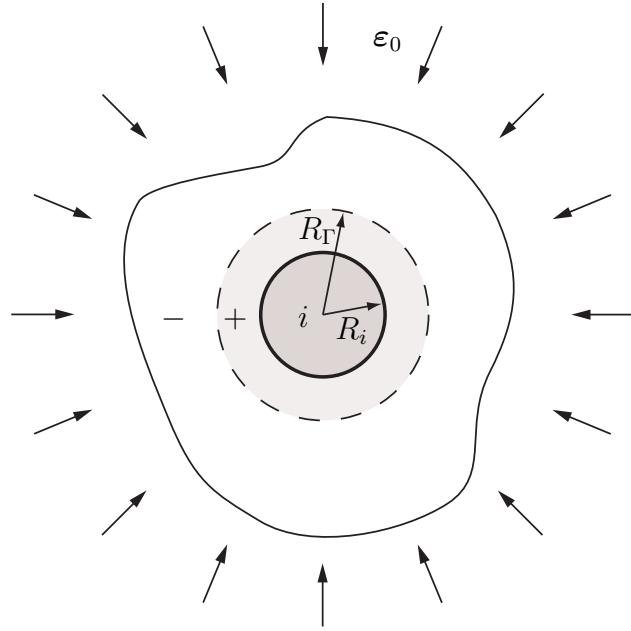


Fig. 2. A particle enclosed by a new phase intermediate layer

We emphasize that one of the unstressed states can be only hypothetical. The strain  $\epsilon = \epsilon_+^p$  may belong to the domain of the phase “-”, not to the phase “+”, if  $f^+(\epsilon_+^p) > f^-(\epsilon_+^p)$ . Further we say that we are dealing with the case 1, if  $f^+(\epsilon_+^p) < f^-(\epsilon_+^p)$  (Fig. 1 a) and with the case 2, if  $f^+(\epsilon_+^p) > f^-(\epsilon_+^p)$  (Fig. 1 b).

The thermodynamic condition can be rewritten in the form that relates the strain on one side of the interface and the normal to the interface (see [7] or [2] and reference therein):

$$\chi(\epsilon_{\pm}, \gamma, \mathbf{n}) \triangleq \gamma + \frac{1}{2} [\epsilon^p : \mathbf{C} : \epsilon^p] + \frac{1}{2} \epsilon_{\pm} : \mathbf{C}_1 : \epsilon_{\pm} - \epsilon_{\pm} : [\mathbf{C} : \epsilon^p] \pm \frac{1}{2} \mathbf{q}_{\pm} : \mathbf{K}_{\mp}(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_{\pm} = 0, \quad (6)$$

where

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{\pm} &= \mathbf{C}_1 : \epsilon_{\pm} - [\mathbf{C} : \epsilon^p], \quad \mathbf{K}_{\mp}(\mathbf{n}) = \{\mathbf{n} \otimes \mathbf{G}_{\mp}(\mathbf{n}) \otimes \mathbf{n}\}^s, \quad \mathbf{G}_{\mp}(\mathbf{n}) = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}_{\mp} \cdot \mathbf{n})^{-1}, \\ \mathbf{C}_1 &= \mathbf{C}_+ - \mathbf{C}_-, \quad \mathbf{B}_1 = \mathbf{C}_+^{-1} - \mathbf{C}_-^{-1}, \quad \gamma = [f_0]. \end{aligned}$$

The parameter  $\gamma$  acts as the temperature.

If the inverse tensor  $\mathbf{C}_1^{-1}$  exists then (3) can be rewritten in terms of the tensor  $\mathbf{q}$  taken on one side of the interface [14]:

$$\chi(\mathbf{q}_{\pm}, \gamma_*, \mathbf{n}) \triangleq \gamma_* + \frac{1}{2} \mathbf{q}_{\pm} : (\mathbf{C}_1^{-1} \pm \mathbf{K}_{\mp}(\mathbf{n})) : \mathbf{q}_{\pm} = 0, \quad \gamma_* \triangleq \gamma + \frac{1}{2} [\epsilon^p] : \mathbf{B}_1^{-1} : [\epsilon^p] \quad (7)$$

Thermodynamic condition (6) cannot be satisfied for all strains. This leads to the concept of phase transitions zones (PTZs) [9, 11, 12], which are the areas formed in strain space by all strains that may exist in the body at the equilibrium phase boundaries. In other words, PTZ is formed by the strains, for which the equation (6) can be solved with respect to the unit normal  $\mathbf{n}$ . Given material parameters and the parameter  $\gamma$ , the PTZ presents all possible local orientations of the equilibrium phase boundaries and strain jumps across the interfaces. Thus, the PTZ is the passport of a material which undergoes phase transformation (see, e.g., [3, 9]). In this paper, the construction of PTZs is used to reject the equilibrium but unstable solutions.

Further we consider a matrix that can undergo phase transformations and inclusions, which act as stress concentrators and induce phase transformation. The material of the matrix

is piece-wise linear elastic described by the constitutive equations (4), (5). Material of the inclusion is also linear-elastic, its elasticity tensor is  $\mathbf{C}_i$  and the free energy density is given by the dependence

$$f_i(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_i : \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (8)$$

### 3. Spherically-symmetric two-phase deformations induced by a spherical inclusion

We consider an unbounded medium with a spherical inclusion  $V_i$  of the radius  $R_i$  under all-round tension/compression. Let  $\boldsymbol{\varepsilon}_-^p = 0$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}_+^p = \boldsymbol{\varepsilon}^p = (\vartheta^p/3)\mathbf{E}$ , and  $\boldsymbol{\varepsilon}_0 = (\vartheta_0/3)\mathbf{E}$  be the external strain. Suppose that there exists a two-phase deformation with one spherical interface (Fig. 2) and find the equilibrium interface radius  $R_\Gamma$  in dependence of external strain and material parameters.

Radial displacement  $u$  in areas  $V_i$ ,  $V_+$ ,  $V_-$  is given by the formula

$$u = Ar + \frac{D}{r^2} \quad (9)$$

where dependencies of the integration constants  $A = \{A_i, A_+, A_-\}$  and  $D = \{D_i, D_+, D_-\}$  on  $\boldsymbol{\varepsilon}_0$  and the inverse of the relative interface radius

$$\rho = \frac{R_i}{R_\Gamma}, \quad \rho \in [0, 1]$$

can be found from the contact conditions at the particle boundary and the interface, the condition at the vicinity, and the boundedness of the displacement in the center:

$$r = R_i, \quad r = R_\Gamma : \quad [u] = 0, \quad [\sigma_r] = 0$$

$$\varepsilon_r |_{r \rightarrow \infty} = \vartheta_0/3 \equiv \varepsilon_0, \quad u |_{r=0} < \infty,$$

and  $\sigma_r$ ,  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_\varphi$  are stress and strains in spherical coordinates.

It can be found that the integration constants are given by the following relationships

$$\begin{aligned} A_i &= A_i^\varepsilon \varepsilon_0 + A_i^\vartheta, \quad D_i = 0, \quad A_i^\varepsilon = \frac{d_+^+ d_-^-}{Z}, \quad A_i^\vartheta = \frac{4\mu_1(1-z)t}{Z} \\ A_- &= \varepsilon_0, \quad \frac{D_-}{R_\Gamma^3} \equiv \hat{D}_- = D_-^\varepsilon \varepsilon_0 + D_-^\vartheta \\ D_-^\varepsilon &= \frac{3(d_+^+ k_{1i}^+ z - d_i^+ k_1)}{Z}, \quad D_-^\vartheta = \frac{d_i^+(1-z)t}{Z} \\ A_+ &= A_+^\varepsilon \varepsilon_0 + A_+^\vartheta, \quad A_+^\varepsilon = \frac{d_i^+ d_-^-}{Z}, \quad A_+^\vartheta = \frac{(d_i^+ - 4\mu_1 z)t}{Z} \\ \frac{D_+}{R_i^3} &\equiv \hat{D}_+ = D_+^\varepsilon \varepsilon_0 + D_+^\vartheta, \quad D_+^\varepsilon = \frac{3d_-^- k_{1i}^+}{Z}, \quad D_+^\vartheta = -\frac{d_i^- t}{Z} \end{aligned} \quad (10)$$

where

$$\begin{aligned} Z &= d_i^+ d_-^- - 12\mu_1 k_{1i}^+ z \\ z &= \rho^3, \quad k_1 = k_+ - k_-, \quad k_{1i}^+ = k_+ - k_i, \quad \mu_1 = \mu_+ - \mu_-, \quad t = k_+ \vartheta^p \\ d_\pm^+ &= 3k_\pm + 4\mu_+, \quad d_\pm^- = 3k_\pm + 4\mu_-, \quad d_i^\pm = 3k_i + 4\mu_\pm \end{aligned}$$

The mechanical equilibrium equation (1)<sub>1</sub> and contact conditions (2) are satisfied at any interface radius  $\rho$  if the solution is taken in the form (9) with integration constants given by formulae (10). The dependence of the thermodynamically equilibrium inverse interface radius

$\rho_*$  on external strain  $\varepsilon_0$  is determined by the thermodynamic condition (7) that, after substituting strains obtained by the differentiation of the displacement (9), takes the form of the algebraic equation

$$2\gamma_* + \frac{3(t - 3k_1A_+ + 4\mu_1z\hat{D}_+)^2}{d_-^-} + \frac{(t - 3k_1A_+)^2}{k_1} + 12\mu_1z^2\hat{D}_+^2 = 0 \quad (11)$$

$$\gamma_* = \gamma - \frac{k_-k_+(\vartheta^p)^2}{2k_1}$$

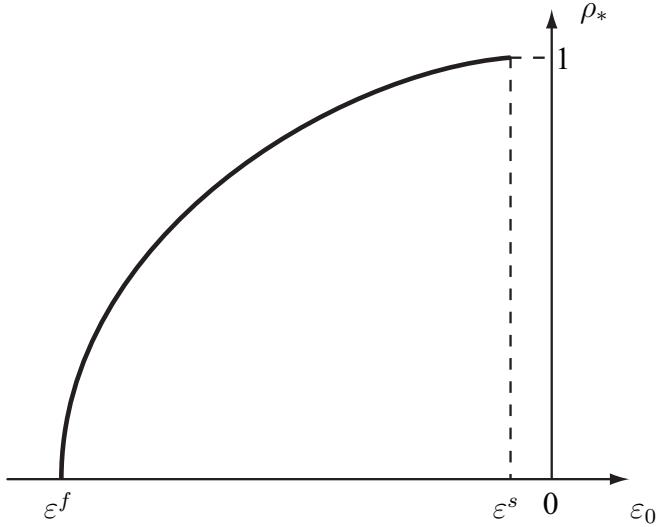


Fig. 3. The inverse relative equilibrium interface radius  $\rho$  in dependence on  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_- > \mu_+$ .

The dependence of the inverse relative equilibrium interface radius  $\rho_*$  on  $\varepsilon_0$  is shown in Fig. 3 for the case  $k_1 > 0$ ,  $\mu_1 < 0$ . New phase nucleation starts at the particle boundary at  $\varepsilon_0 = \varepsilon^s$ . The value  $\varepsilon^s$  can be found from (11) if substitute  $\rho = 1$  into the formulae for  $D_+$  and  $A_+$ .

The whole matrix transforms into the phase state “+” at  $\varepsilon_0 = \varepsilon^f$ . Substituting  $\rho = 0$  into (11) leads to the formula

$$\varepsilon^f = \frac{1}{3k_1} \left( t \pm \sqrt{-2 \frac{d_-^-}{d_+^-} k_1 \gamma_*} \right) \quad (12)$$

If  $\vartheta^p < 0$ ,  $k_1 > 0$  then the sign “-” is to be taken in (12).

#### 4. Energy changes due to new phase areas growth and the interface stability

The interaction energy is determined as

$$E_\rho = \Pi_\rho - \Pi_- \quad (13)$$

where  $\Pi_\rho$  is the Gibbs free energy of a body with an inclusion that has the interface inverse radius  $\rho$  embedded into two-phase matrix,  $\Pi_-$  is the Gibbs free energy of a body with an inclusion embedded into one-phase matrix in the phase state “-” at the same boundary conditions as  $\Pi_\rho$  is calculated.

In the case under consideration

$$E_\rho = \int_{V_i} (f_i(\boldsymbol{\varepsilon}) - f_i(\boldsymbol{\varepsilon}_0^i)) dV + \int_{V_+} (f_+(\boldsymbol{\varepsilon}) - f_-(\boldsymbol{\varepsilon}_0^-)) dV + \int_{V_-} (f_-(\boldsymbol{\varepsilon}) - f_-(\boldsymbol{\varepsilon}_0^-)) dV$$

where  $\boldsymbol{\varepsilon}$  is a current strain field in a case of two-phase matrix with the interface inverse radius  $\rho$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}_0^i$  is a strain inside the inclusion when the matrix is in the phase state “-”,  $\boldsymbol{\varepsilon}_0^-$  is a strain in one-phase matrix in the “-” phase state.

Following [2] we derive from (4) and (8) that in a case of an arbitrary interface radius

$$\frac{E_\rho}{4\pi R_i^3} = \left( \gamma + \frac{1}{2}t(\vartheta^p - 3\varepsilon_0) + \frac{3}{2}(3k_1\varepsilon_0 - t)A_+ \right) \frac{1-z}{3z} + 2\mu_1 \widehat{D}_+ \widehat{D}_-^0 (1-z),$$

$$\widehat{D}_-^0 = \frac{D_-^0}{R_i^3}, \quad D_-^0 = \frac{3\varepsilon_0(k_- - k_i)R_i^3}{3k_i + 4\mu_-}$$

The equilibrium interface radius  $\rho_*$ , i.e. the radius satisfying the thermodynamic condition, corresponds to the extremum point on the dependence  $E_\rho(\rho | \varepsilon_0)$ .

Examples of the dependencies of the interaction energy on the interface radius are given in Fig. 4 b<sub>1</sub> (case 1) and Fig. 4 b<sub>2</sub> (case 2) ( $\mu_- > \mu_+$ ). The results for two values of the external strains  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{01}$  (solid lines) and  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{02}$  (dotted lines) are shown,  $\varepsilon_{02} < \varepsilon_{01} < 0$ . Minimum points in Fig. 4 b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> demonstrate that the equilibrium solutions are stable with respect to interface radius perturbations if  $\mu_- > \mu_+$ . If  $\mu_- < \mu_+$  then similar calculations show that the dependence of the interaction energy has a maximum at the new phase spherical layer equilibrium radius, and this means instability of the interface. That is why further we discuss in detail phase transformation, resulting in decreasing the shear modulus but the increasing the bulk modulus.

So, if the bulk modulus increases, while the shear modulus decreases due to phase transformation, i.e.  $k_1 > 1$ ,  $\mu_1 < 0$ , then the interface is stable with respect to perturbations of the interface radius. However, when certain radius is reached, the interface becomes unstable with respect to axisymmetric perturbations. This instability can be detected with making use of an additional stability analysis basing on the procedure developed in [10, 13]. The instability of equilibrium two-phase deformations have not been detected if the strain at the interface corresponded to the outer boundaries of the PTZs. The fact that strains at the stable interface must belong to the PTZ boundaries also follows from the recent paper [17].

Fig. 4 a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> shows how strains at the interface are related with the PTZ at different external strains. Black dots denote to the local strains which take place at the equilibrium interface at the external strain  $\varepsilon_{01}$ . These strains are located at the external boundaries of PTZ. Crosses mark the local strains at the external strain  $\varepsilon_{02}$  ( $\varepsilon_{02} < \varepsilon_{01} < 0$ ). One of these strains is located at the internal boundaries of PTZ.

In the case under consideration the strains belong to the outer PTZ boundaries if

$$(\varepsilon_\theta^- - \varepsilon_r^-)|_\Gamma > 0 \tag{14}$$

This inequality allows us to estimate the interval of external strains at which two-phase states remain stable. Straightforward calculations show that the transformation interval  $|\varepsilon^f - \varepsilon^s|$  is larger in the case 2 that is if the value  $\gamma(\theta)$  is chosen so that  $f^+(\varepsilon^p) > f^-(\varepsilon^p)$ .

Note that the stable homogeneous spherical new phase areas can exist in a uniform media under external all-round tension/compression only if  $\mu_+ > \mu_-$  [2, 5, 10, 13]. Therefore, depending on the relationship between shear moduli of the phases, two types of new phase nucleation are possible. If  $\mu_+ < \mu_-$  then inhomogeneities (stress concentrators) are the points of the new phase growth. If  $\mu_+ > \mu_-$  then new phase areas can appear in the domains of homogeneity of the material.

## 5. Free energy density spatial re-distribution and energy release due to phase transformations

Two-phase deformations are always accompanied with some stress concentration at the interface. To clarify why two-phase deformations can be preferential from the energy minimization point of view we study how the free energy density is redistributed in a body if the phase transformation takes place around the particles.

Fig. 4  $c_1$  and  $c_2$  shows the spatial distributions of the difference

$$\psi(r) = \begin{cases} f_i(\boldsymbol{\varepsilon}^\rho) - f_i(\boldsymbol{\varepsilon}_i^0), & 0 < r < R_i \\ f_-(\boldsymbol{\varepsilon}^\rho) - f_-(\boldsymbol{\varepsilon}_-^0), & R_i < r < R_\Gamma \\ f_+(\boldsymbol{\varepsilon}^\rho) - f_-(\boldsymbol{\varepsilon}_-^0), & r > R_\Gamma \end{cases}$$

between the free energy density in the case of the equilibrium two-phase state of a matrix with embedded inclusion and the free energy density in the case of one-phase state of the matrix with embedded inclusion at the same boundary conditions for the cases 1 and 2. As in the previous section, solid lines and dotted lines in Fig. 4  $c_1$  and  $c_2$  correspond to external strains  $\varepsilon_{01}$  and  $\varepsilon_{02}$ ,  $\varepsilon_{02} < \varepsilon_{01} < 0$ .

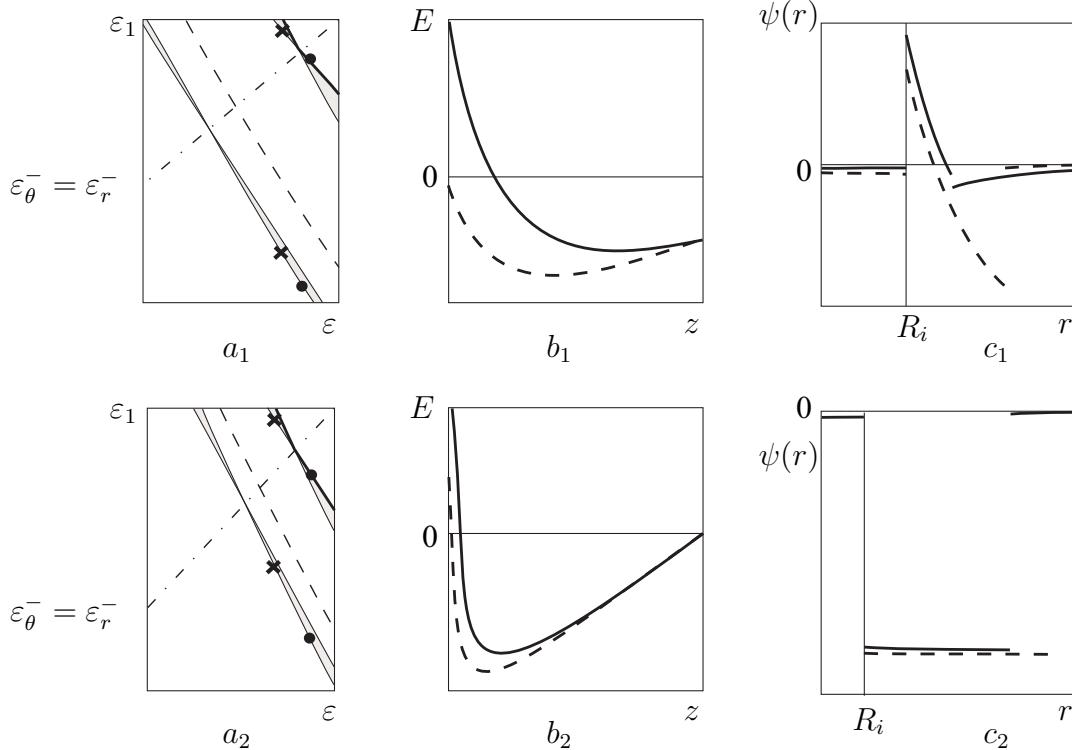


Fig. 4.  $a_1$  and  $a_2$  – the PTZ and local strains at the interfaces,  $b_1$  and  $b_2$  – the dependencies of the interaction energy  $E$  on  $z = \rho^3$  (the cube of the inverse interface radius),  $c_1$  and  $c_2$  – the spatial redistribution of the free energy density in the cases 1 and 2, correspondingly.

Negative values of  $\psi(r)$  mean that the local energy release takes place due to equilibrium new phase zone formation around the inclusion. In cases 1 and 2 the free energy density decreases both in initial inclusion and outside the coated one. In case 2 the free energy density is also decreased in intermediate layer and the relative contribution of this decreasing in body energy is very significant.

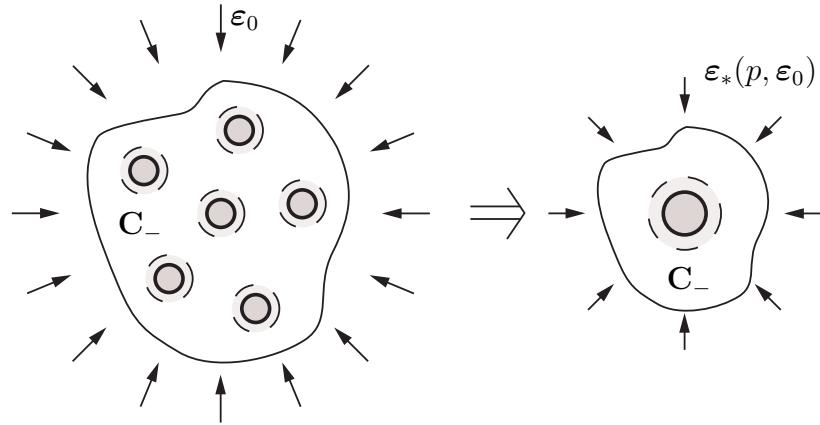


Fig. 5. The effective field method.

Note that if the strain energy density decreases in the vicinity of the inclusion then the stress concentration decreases. In this case the phase transformation acts as a reinforcing factor.

## 6. Composites with a matrix undergoing phase transformations

We consider a composite material with spherical inclusions. As in the previous sections the material of matrix can undergo phase transformations. The constitutive relationships of the material of the matrix and the particles are the same as in the case of the isolated inclusion, (4) and (8), correspondingly.

Following a self-consistent method [6, 8] we can consider every inclusion as an isolated one embedded into the homogeneous medium with elasticity tensor  $C_-$ . The influence of other inclusions is taken into account by introducing the effective field  $\varepsilon_*$  that is the sum of the external field  $\varepsilon_0$  and the field induced by surrounding inclusions (Fig. 5). The main hypothesis of the method is that the field  $\varepsilon_*$  is constant and the same for all the inclusions. We also assume statistical independence of the inclusion properties from their spatial locations and use ergodic properties of the functions considered.

The following equation for the effective field can be obtained [18]:

$$\varepsilon_* = \varepsilon_0 + p\mathbf{A} : (\mathbf{P}_0 : \varepsilon_* - \mathbf{P}_0^p) \quad (15)$$

where  $p$  is a volume fraction of coated inclusions,  $p = p_0 + p_+$ ,  $p_0$  is a volume fraction of the particles (initial inclusions),  $p_+$  is a new phase volume fraction, the tensor  $\mathbf{A}$  take the form [6]

$$\mathbf{A} = \frac{1 - \alpha_-}{9\mu_-} \mathbf{E}\mathbf{E} + \frac{5 - 2\alpha_-}{15\mu_-} (\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{E}\mathbf{E}), \quad \alpha_- = \frac{3k_- + \mu_-}{3k_- + 4\mu_-}$$

where  $\mathbf{I}$  is the isotropic unity fourth-range tensor,  $I_{ijkl} = 1/2(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{jk}\delta_{il})$ .

The effective field must be spherical for hydrostatic loads  $\varepsilon_* = \varepsilon_* \mathbf{E}$ . We have

$$\varepsilon_* = \frac{\varepsilon_0 d_- - P_0^p}{d_- - 3P_0}, \quad P_0 = (k_1 A_+^\varepsilon p_+ - k_{1i}^- A_i^\varepsilon p_0), \quad P_0^p = \left( \frac{tp_+}{3} + k_{1i}^- A_i^\vartheta p_0 - k_1 A_+^\vartheta p_+ \right) \vartheta^p \quad (16)$$

$A_i^\varepsilon, A_+^\varepsilon, A_i^\vartheta, A_+^\vartheta$  are determined by (10) at  $z = p_0/p_+$ .

If  $p \rightarrow 0$  then the solution of a composite problem becomes the solution for the isolated inclusion given in previous sections.

After averaging the expression for the stresses and strains we derive the formula for the effective elastic moduli of the composite. The tensor of effective elastic moduli takes the form:

$$\mathbf{C}_* = k_* \mathbf{E} \mathbf{E} + 2\mu_* \left( \mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{E} \mathbf{E} \right)$$

where the dependencies of effective bulk and shear moduli on volume fractions of the particles and the thickness of the new phase layers is given by formulae

$$k_* = k_- - \frac{d_- P_0}{d_- - 3P_0}, \quad \mu_* = \mu_- - \frac{3d_- P_0}{2(d_- - 3P_0)}$$

The dependencies of relative effective bulk modulus  $k_*/k_*^0$ , shear modulus  $\mu_*/\mu_*^0$  and Young's modulus  $E_*/E_*^0$  on the volume fraction of layered inclusions are shown in Fig. 6. Here  $k_*^0$ ,  $\mu_*^0$ , and  $E_*^0$  are the bulk, shear and Young's moduli of the initial composite without intermediate new phase layers. Fig. 7 shows the dependence of the equilibrium inclusions volume fraction  $p_*$  on the external strain. Both figures are pictured for the case 2,  $k_- = 20$ ,  $\mu_- = 9$ ,  $k_+ = 140$ ,  $\mu_+ = 6$ ,  $k_i = 500$ ,  $\mu_i = 170$ ,  $\vartheta^p = -0.08$ ,  $\gamma = 0.07$ , the initial volume fraction of the particles 0.02.

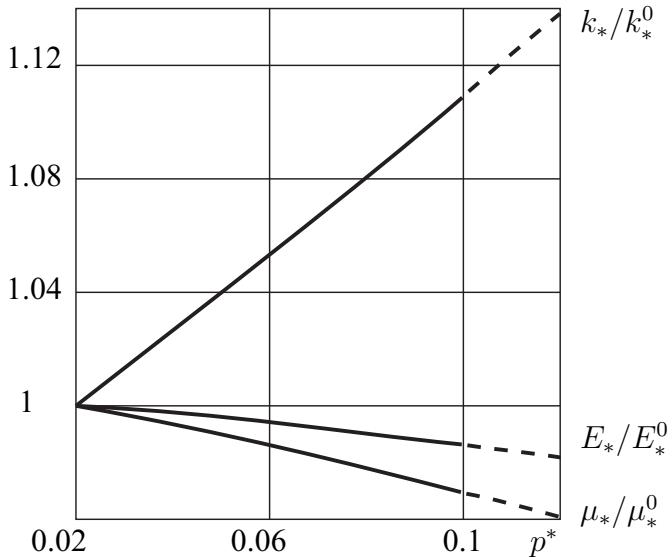


Fig. 6. The dependencies of the relative effective bulk modulus  $k_*/k_*^0$ , shear modulus  $\mu_*/\mu_*^0$  and Young's modulus  $E_*/E_*^0$  on the volume fraction of the layered inclusions.

The solid parts of the lines correspond to the equilibrium volume fraction of layered inclusions and corresponding external strains at which the local strains at the interface of the effective inclusion belong to the external PTZ-boundaries. We assume that corresponding interfaces are stable. The dotted parts of the lines correspond to external strain and volume fractions for which at least one of the strains at the effective interface does not belong to the external PTZ-boundary. The stability of the effective interface is lost in this case. Chosen parameters  $k_{\pm}$ ,  $k_i$ ,  $\mu_{\pm}$ ,  $\gamma$  and volume fraction of the particle  $p_0 = 0.02$ , two-phase structure remains stable until the equilibrium volume fraction  $p_*$  of the layered inclusions reaches 0.1. The effective bulk modulus of the composite demonstrates 10 percent growth. Both Young's modulus and shear moduli decrease.

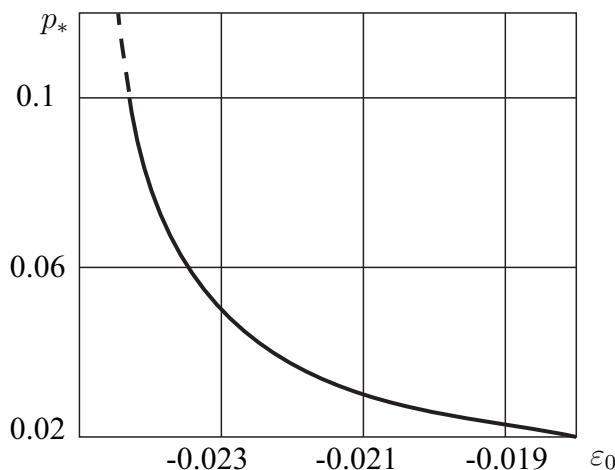


Fig. 7. The dependencies of the equilibrium volume fraction  $p_*$  on the external field  $\varepsilon_0$

## 7. Conclusion

We developed a model to describe intermediate layers in composite materials as new phase areas. Phase transformation around spherical isolated inclusion was analyzed in detail. Then the growth of new phase areas around the particles in composite materials was described using the self-consistent approach.

Due to the fact that phase transformations lead to the total energy decrease and stability reasons, simultaneous increasing of all elastic moduli is impossible but it is possible to increase some of the moduli. We demonstrated that if materials of the components are isotropic and inclusions are spherical then the new phase formation under all-round compression can lead to increasing the bulk modulus. In this case the shear modulus is to decrease. We also demonstrated that due to the energy release the phase transformation can act as a reinforcing factor.

We developed a procedure for the interface stability analysis and showed that the desirable process of the new phase intermediate layers formation may be very sensitive with respect to the temperature and loading conditions. This in turn may result in experimental data scattering and misunderstanding.

## 8. Acknowledgement

The financial support of RFBR (Grant No 10-01-00670-a), Programs for Fundamental Research No 22.13, Grant from DFG (AL 341/35-1), the Russian Ministry of Education and Science (Contract 14.740.11.0353) is gratefully acknowledged.

## References

- [1] Cadek M., Coleman J. N., Barron V., Hedicke K., Blau W. J. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites // Applied Physics Letters, 2002. V. 81. 27. P. 5123–5125.
- [2] Freidin A. B. On new phase inclusions in elastic solids // ZAMM, 2007. V. 87. 2. P. 102–116.
- [3] Freidin A.B., Y.B. Fu, Sharipova L.L., Vilchevskaya E.N. Spherically symmetric two-phase deformations ans phase transition zones // Int. J. Solids and Struct, 2006. V. 43. P. 4484–4508.
- [4] George R., Kashyap K.T., Rahul R., Yamdagni S. Strengthening in carbon nanotube/aluminum (CNT/Al) composites // Scripta Materialia, 2005. V. 53. P. 1159–1163.
- [5] Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. Multiple development of new phase inclusions in elastic solids // International Journal of Engineering Science, 2009. V. 47. P. 240–260.
- [6] Kanaun S.K., Levin V.M. Self-consistent methods for composites, Vol. 1: Static Problems. — Springer, 2007.

- [7] Kublanov L. B., Freidin A. B. Solid phase seeds in a deformable material // J. Appl. Math. Mech., 1988. V. 52. P. 382–389.
- [8] Kunin L. A. Elastic media with Microstructure. II. Three Dimensional Models. — Springer Series in Solid State Sciences, Berlin, New York, etc. Springer-Verlag, 1983, 272 p.
- [9] Morozov N. F., Freidin A. B. Phase transition zones and phase transformations of elastic solids under different stress states // Proc. Steklov Math. Inst., 1998. V. 223. P. 220–232.
- [10] Yeremeyev V. A., Freidin A. B., Sharipova L. L. The stability of the equilibrium of two-phase elastic solids // J. Appl. Math. Mech., 2007. V. 71. P. 61-84.
- [11] Freidin A. B., Chiskis A. M. Regions of phase transitions in nonlinear-elastic isotropic materials. Part 1: Basic relations // Mechanics of Solids, 1994. V. 29(4). P. 91–109; Mechanics of Solids, 1994. V. 29(5). P. 46-58. Translation from Izv. RAN, Mekhanika Tverdogo Tela, 1994. V. 4. P. 91-109; V. 5. P. 49-61.
- [12] Freidin A. B. Small strains approach to the theory on solid-solid phase transformations under the process of deformation // Studies on Elasticity and Plasticity (St. Petersburg State University), 1999. V. 18. P. 266-290.
- [13] Eremeev V.A., Freidin A.B., Sharipova L.L. Nonuniqueness and Stability in Problems of Equilibrium of Elastic Two-Phase Bodies // Doklady Physics, 2003. V. 48(7). P. 359363. Translated from Doklady Akademii Nauk, 2003. V. 391. 2. P. 189193.
- [14] Morozov N.F., Nazyrov I.R., Freidin A.B. One-dimensional problem on phase transformation of an elastic ball // Dokl. Akad. Nauk, 1996. V. 346. P. 188-191.
- [15] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.-W. Advance in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review // Composites Sciece and Technology, 2001. V. 61. P. 1899-1912.
- [16] Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // Materials Science and Engineering, 2005. V. 49. P. 89-112.
- [17] Grabovsky Y., Truskinovsky L. Roughening instability of broken extremals // Arch. Rat. Mech. Anal., 2011. V. 200(1). P. 183202.
- [18] Filippov R.A., Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. On transition layers in nanocomposites as new phase areas // In: Proc. XXXIX Summer School-Conference Advanced problems in mechanics (APM 2011), 2011, St. Petersburg (Repino), P. 158–167.

## MECHANICAL MODELLING OF NANOTUBE-POLYMER ADHESION

M. N. Perelmutter<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia  
perelm@ipmnet.ru

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

The modelling of the shear strength of nanotubes based nanocomposites is considered. To model the shear strength of nanocomposites it is assumed that the zone of the adhesive interaction between nanotubes and a polymeric matrix is a thin interface layer which has resistance only in the relation to action of shear stresses and has the given curve of deformation. The stress state of nanotubes and a polymeric matrix is determined in the assumption, that the nanotube is a cylindrical fibril with the straight axis, embedded in a infinite polymeric matrix and the displacement along the axis of the nanotube under the action of the external loading along this direction are much more than others components of the nanotube and matrix displacements. The analytical solutions for the axial displacement and normal stress in the nanotubes and the shear stresses in the interface layer for a case of the bilinear deformation curve of an intermediate layer with elastic and hardening or softening branches are obtained.

**Keywords:** modelling, nanotube-polymer adhesion.

### 1. Introduction

Composites based on polymers or ceramics matrix and filled by nanosized particles or nanotubes are materials with very strong and tough mechanical properties. The mechanisms of toughening these materials by nanoparticles investigated experimentally and theoretically [1–4]. From the experimental observations (see [1, 2, 5]) it has been found: 1) the main parameter which defines the nanocomposite strength is the adhesion between matrix and nanofiller; 2) the crack bridging mechanisms is very important during nanocracks formations and fracture of nanocomposites. Noted also that in the most observed cases the size of the nanocrack bridged zones were comparable with the whole crack size. These cases need special consideration during the bridged zone and crack tip growth. Below the mechanical model to describe the nanotubes-polymer matrix adhesion (which is the basis for formulation of the bridged crack problem for nanocomposites) is considered.

### 2. Model of nanotube-polymer adhesion

The model of nanotube-polymer adhesion based on the shear-lag approach was proposed previously in [6] and discussed in the frame of nanomechanics in [7]. In the frames of our approach, it is assumed that the nanotube is a straight cylindrical fiber of length  $L_c$  embedded in an infinite polymer matrix (Fig. 1). The nanotube under the external normal loading has only the displacements along its axis and the thin layer of the polymer matrix adjacent to the nanotube is bearing only shear stresses. It is also supposed that the interfacial shear stresses between the polymer matrix and the nanotube depend on the interface layer thickness ( $H$ ) and the fiber (nanotube) axis displacement ( $u$ )

$$\tau_i = \kappa_1 u, \quad \kappa_1 = \frac{G_1}{H}, \quad (1)$$

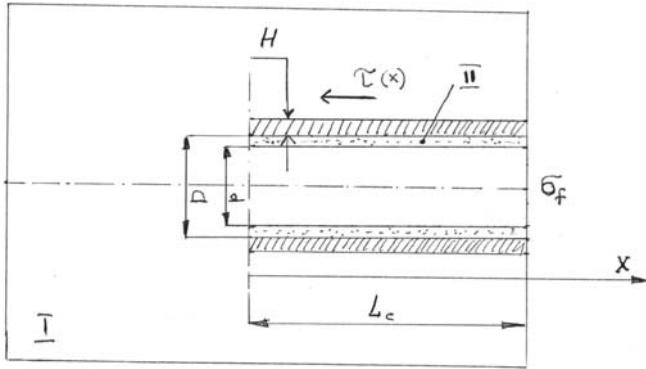


Fig. 1. Nanotube (II) embedded in a polymer matrix (I) under the action of the external normal stresses,  $H$  is the interface layer thickness

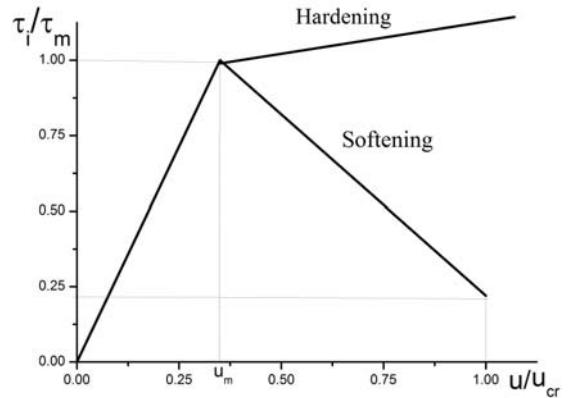


Fig. 2. Bilinear shear stress-displacement law for the interface layer

We will also suppose, if the shear stresses  $\tau_i$  exceed the given value  $\tau_m = \kappa_1 u_m$  then shear stresses in the interface layer between the fiber and the matrix are described by the equation

$$\tau_i = \tau_2 \pm \kappa_2 u, \quad \kappa_2 = \frac{G_2}{H} \quad (2)$$

where  $G_2$  is the shear modulus of the interface layer on the hardening/softening parts of the deformation law curve,  $u > u_m$ .

If the displacements of the nanotube axis attain the critical value  $u_{cr}$  then the detachment of the nanotube from the matrix occurs.

Note, that the interface layer thickness ( $H$ ) may depend, in general, on the position along the nanofiber (coordinate  $x$ ) and the shear stresses at the detachment state ( $\tau_{cr}$ ) may be nonzero.

Combining equations (1) and (2) we can write the interface deformation law as follows

$$\tau_i(x) = \begin{cases} \kappa_1 u(x), & 0 < u(x) \leq u_m \\ \tau_2 \pm \kappa_2 u(x), & u_m < u(x) \leq u_{cr} \\ 0 & u(x) > u_{cr} \end{cases} \quad (3)$$

where  $\kappa_{1,2}$  are the stiffness on the hardening/softening parts of the shear-displacement law

$$\kappa_1(x) = \frac{G_1}{H} = \frac{\tau_m}{u_m}, \quad \kappa_2 = \frac{G_2}{H} = \frac{|\tau_{cr} - \tau_m|}{u_{cr} - u_m}, \quad \tau_2 = u_m (\kappa_1 \mp \kappa_2) \quad (4)$$

and the value  $u_{cr}$  is the critical elongation of the nanofiber (see Fig. 2).

In dependence on the values  $\tau_m$  and  $\tau_{cr}$  the deformation with the softening ( $\tau_{cr} < \tau_m$ ), the bottom sign in (3-4), or with the hardening ( $\tau_{cr} \geq \tau_m$ ), the upper sign in (3-4), can be considered, see Fig. 2.

Next, we will write the equilibrium equation for an infinitely small part of the nanotube embedded in the polymer matrix. This equation has the following form

$$0.25\pi (D^2 - d^2) \frac{d\sigma(x)}{dx} = \pi D \tau_i(x) \quad (5)$$

Suppose that the axial deformation of the nanotube fiber is elastic, then, taking into account the temperature difference during the cure,  $\Delta T$ , we can write

$$\sigma(x) = E_f \left( \frac{du(x)}{dx} - \alpha_f \Delta T \right) \quad (6)$$

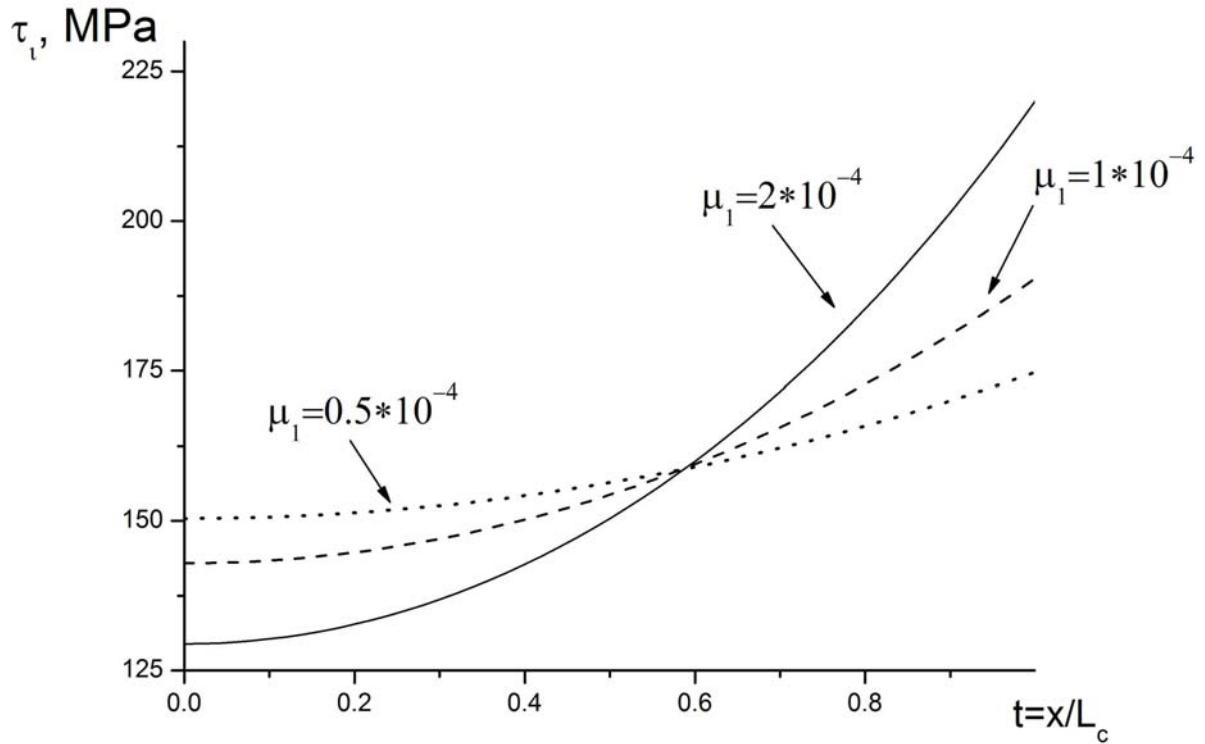


Fig. 3. Distributions of the shear stresses over the nanotube length for different values of the relative stiffness of the interface layer,  $\mu_1$

where  $E_f$  and  $\alpha_f$  are the elastic modulus and the thermal expansion coefficient of the nanotube, respectively.

Finally, substituting equations (3) and (6) into the equilibrium equation (5), taking into account the changing of the shear stress law along the nanotube and the possibility of the nanotube detachment, we obtain the following system of the differential equations for the axial displacements of the nanofiber:

$$\begin{cases} \frac{d^2u_1}{dx^2} - \beta_1^2 u_1 = 0, & 0 < x \leq x_m \\ \frac{d^2u_2}{dx^2} + \beta_2^2 u_2 = R_2, & x_m < x \leq x_{cr} \\ \frac{d^2u_3}{dx^2} = 0, & x_{cr} < x \leq L_c \end{cases} \quad (7)$$

where

$$\mu_{1,2} = \frac{G_{1,2} D}{E_f H}, \quad \beta_{1,2} = \frac{2\delta\sqrt{\mu_{1,2}}}{D} \quad R_2 = \frac{4\tau_2\delta^2}{E_f D}, \quad \delta = \frac{D}{\sqrt{D^2 - d^2}} \quad (8)$$

The point  $x_m$  in (7) is the position along the axis of the nanotube where the deformation law is changed according to Eq. (2) and the point  $x_{cr}$  is the detachment point position. This system of the differential equations solves together with the appropriate boundary conditions and the additional conditions of continuity and compatibility at the point of changing the deformation law  $x_m$  where  $u = u_m$

$$u_m = u_1(x_m) = u_2(x_m), \quad \left. \frac{\partial u_1}{\partial x} \right|_{x=x_m} = \left. \frac{\partial u_2}{\partial x} \right|_{x=x_m} \quad (9)$$

and the conditions at the detachment point  $x_{cr}$  where  $u = u_{cr}$

$$u_{cr} = u_2(x_{cr}) = u_3(x_{cr}), \quad \left. \frac{\partial u_2}{\partial x} \right|_{x=x_{cr}} = \left. \frac{\partial u_3}{\partial x} \right|_{x=x_{cr}} \quad (10)$$

Note, that if the interface layer thickness ( $H$ ) depends on the coordinate then equations (7) can only be solved numerically, for instance, by finite difference method.

We initially have considered the simple case of the constant thickness of the interface layer thickness ( $H$ ). The equations (8) in this case have the analytical solution. Based on the analytical solution of the equations (8) we considered different types of the boundary conditions for the embedded nanotube model and have got the shear stresses distributions along of a nanotube axis.

### 3. Estimation of nanocomposites shear strength

Let's define the average shear stress  $\tau_a$  along of a nanotube part of the length  $L_c$  as follows

$$\tau_a = \frac{1}{L_c} \int_0^{L_c} \tau_i(x) dx \quad (11)$$

For a case when the shear stresses  $\tau_i(x)$  are dependent on the axis displacements  $u$  linearly in the whole range of the external loading and at the nanotube sections  $x = 0$  and  $x = L_c$  (see Fig. 1) are adopted the following boundary conditions

$$\sigma(L_c) = E_f \left. \frac{\partial u_1}{\partial x} \right|_{x=L_c} = \sigma_f, \quad \sigma(0) = E_f \left. \frac{\partial u_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (12)$$

we can obtain the dependence of the shear stresses over the nanotube axis:

$$\tau_i(t) = \frac{\sigma_f}{2\delta} \sqrt{\mu_1} \frac{\cosh\left(\frac{2\delta L_c \sqrt{\mu_1}}{D} t\right)}{\sinh(\lambda_1)}, \quad \lambda_1 = \beta_1 L_c, \quad t = x/L_c; \quad (13)$$

By using formula (13) we can write

$$\tau_a = \frac{\sigma_f \sqrt{\mu_1}}{2\delta L_c \sinh(\lambda_1)} \int_0^{L_c} \cosh(\beta_1 x) dx = \frac{\sigma_f D}{4L_c \delta^2} = \sigma_f \left[ \frac{D}{4L_c} \left( 1 - \frac{d^2}{D^2} \right) \right] \quad (14)$$

Let's note, that the average value of the shear stresses (14) coincides with the value of the shear stress for an ideally-plastic matrix [6, 7].

The dimensionless shear stresses (the shear stress concentration factor, SCCF) can be defined as follow

$$\tau_R(t) = \frac{\tau_i}{\tau_a} \quad (15)$$

By incorporating Eqs. (13) and (14) we obtain for the linear deformation law

$$\tau_R(t) = \frac{\tau_i}{\tau_a} = \lambda_1 \frac{\cosh(\lambda_1 t)}{\sinh(\lambda_1)} = \frac{2\delta L_c}{D} \sqrt{\mu_1} \frac{\cosh\left(\frac{2\delta L_c \sqrt{\mu_1}}{D} t\right)}{\sinh(\lambda_1)} \quad (16)$$

Within the framework of the linear deformation law the maximal value of the shear stresses is observed on loaded end of the nanotube ( $x = L_c$ ). Let's evaluate the physical-mechanical parameters in (8)–(16). According to the data presented in [7] the wall thickness

( $h = 0.5(D - d)$ ) of single-wall nanotubes is  $h = 0.34\text{nm}$  and the external diameter is about  $D = 2 - 5\text{ nm}$ . Supposing that  $D = 5\text{ nm}$  then the internal diameter is  $d = 4.32\text{ nm}$  and

$$\delta = \frac{D}{\sqrt{D^2 - d^2}} \approx 1.986 \quad (17)$$

According to [7] the critical length of a nanofiber is about  $L_c \approx 100 - 500\text{ nm}$  and the critical external stress  $\sigma_f$  vary between 20 and  $150\text{ GPa}$ . The elastic modulus of the nanotubes is in the range  $E_f = 0.8 - 1,8\text{ TPa}$  [6, 8].

Information regarding other parameters of the model is rather undetermined. The thickness of the interface layer  $H$  strongly depends on the types of adhesion. There are several methods to improve interaction between nanotubes and polymeric matrix. For example, chemical attachment or cross linking of nanotube walls and polymeric matrix (functionalization) has been proposed as one of the techniques to improve the interfacial bonding. Based on molecular dynamics simulation it was shown [9–11] that the shear strength of nanotubes-matrix interface and the critical length for load transfer are essentially improved by chemical cross-linking the nanotubes and matrix. The length of a functionalization group is about  $0.1 - 0.2\text{ nm}$  [9]. Therefore, the lower bound of the thickness of the interface layer is  $H = (0.04 - 0.1)D$  and the upper reasonable bound of this parameter is not more than the nanotube diameter  $H \approx D$ . Let's proceed to the determination of other parameters of the deformation law.

We can evaluate the bounds for the shear modulus  $G_1$  supposing that the distance between the functionalized attached groups is not more than the nanotube diameter as in the numerical simulation [9–11] and the thickness of the functionalized group is less than the nanotube wall thickness  $h = 0.34\text{nm}$ . In this case the upper bound for the elastic modulus of the interface layer is

$$E_1 < \frac{h}{D+h} E_f \quad (18)$$

If Poisson's ratio for the interface layer equals  $\nu = 0.25$  and  $D = 2 - 5\text{ nm}$  we obtain

$$G_1 < \frac{0.5h}{(D+h)} \frac{E_f}{(1+\nu)} \approx 0.05E_f \quad (19)$$

The elastic modulus of the polymer matrix is about  $E_m = 2 \div 3.5\text{ GPa}$ , therefore the bounds for the shear modulus of the interface layer are

$$\psi G_m \leq G_1 \leq \frac{\varepsilon E_f}{2(1+\nu)}, \quad \varepsilon < \frac{h}{D+h} \quad (20)$$

where the parameter  $\psi < 1$  is determined by the equality of the adhesion without the functionalization and is the shear modulus of the matrix.

We also can choose the parameter ( $G_2$ ) of the hardening part of the deformation law supposing that  $0 \leq G_2 \leq G_1$ . The case  $G_2 = 0$  corresponds to the ideal plastic flow. Finally, we will use the following parameters for the computation: 1) the nanotube external diameter -  $D = 5\text{ nm}$ ; 2) the nanotube internal diameter  $d = 4.32\text{ nm}$ ; 3) the wall thickness of single-wall nanotube  $h = 0.34\text{ nm}$ ; 4) the critical length of the nanofiber  $L_c = 100\text{ nm}$ ; 5) the elastic modulus of the nanotubes  $E_f = 1\text{ TPa}$ ; 6) the Poisson ratio -  $\nu = 0.25$ ; 7) the critical external stress is  $\sigma_f = 50\text{ MPa}$  [9–11]; 8) the thickness of the intermediate layer  $H = D$ .

The values of the parameter  $\varepsilon$  in (20) are chosen as  $\varepsilon = 0.0005, 0.00025, 0.000125$  and the shear modulus of the interface layer is calculated according to

$$G_1 = \frac{\varepsilon E_f}{2(1+\nu)} \quad (21)$$

The values of the relative stiffness of the interface layer for the given values of  $D$ ,  $H$ ,  $E_f$  and  $\varepsilon$  are determined as follows

$$\mu_1 = \frac{G_1 D}{E_f H} = 2.0 \cdot 10^{-4}; 1.0 \cdot 10^{-4}; 0.5 \cdot 10^{-4} \quad (22)$$

The average shear stresses for linear deformation law and given above values of parameters  $\sigma_f$ ,  $L_c$ ,  $D$ ,  $d$  is equal to  $\tau_a \approx 158.44 \text{ MPa}$ .

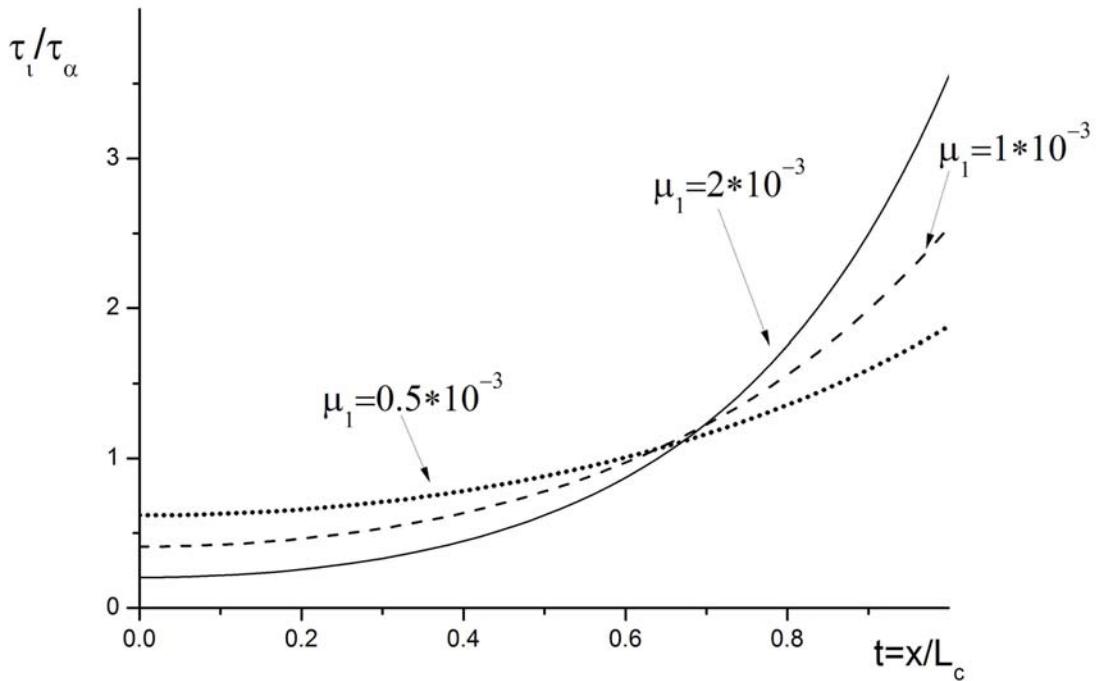


Fig. 4. Distributions of the relative shear stresses along nanotube axis for different values of the relative stiffness of the interface law,  $\mu_{1\alpha} = 10\mu_1$

The dependencies of the shear stresses over the nanotube length for different values of the relative stiffness of the layer, are given in Fig. 3. Note, that the results in Fig. 3 are close to the experimental results [9–10] where the shear stresses for nanotube based composites were investigated: 138MPa (epoxy matrix) and 186MPa (polystyrene matrix). One can also see in Fig. 3 that when the relative stiffness of the interface layer is decreasing then the distribution of the shear stresses tends toward the uniform state.

For a small parameter  $\mu_1$  we can write

$$\lambda_1 = \frac{2\delta L_c \sqrt{\mu_1}}{D} \approx 1$$

and therefore we obtain

$$\tau_i(t) \rightarrow \sigma_f \left[ \frac{D}{4L_c} \left( 1 - \frac{d^2}{D^2} \right) \right], \quad \tau_R = \frac{\tau_i}{\tau_a} \rightarrow 1 \quad (23)$$

this is similar to ideally-plastic case [6,7].

The distributions of the dimensionless shear stress (SCCF) along the nanotube axis for the values of relative stiffness  $\mu_{1\alpha} = 10\mu_1$  ( $\mu_1$  from (22)) are shown in Fig. 4. Noted, when the relative stiffness of the interface layer is increasing by 10 times then the distribution of the shear stresses tend toward more non-uniform state. For example, if  $\mu_1 = 0.5 \cdot 10^{-4}$  then  $\tau_R(1)/\tau_R(0) \approx 1.085$  and for  $\mu_{1\alpha} = 2 \cdot 10^{-3} = 40\mu_1$  (see Fig. 4) we obtain  $\tau_R(1)/\tau_R(0) \approx 17.75$ . Noted, that if the stiffness of polymer matrix is decreasing then the shear stresses are tending to uniform state.

Above results can be used for the formulation of the bond deformation law in the frame of the crack bridging model, [11].

#### 4. Acknowledgements

This work was supported by the RFBR, the project number is 11-08-01243-a.

#### References

- [1] Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms on carbon nanotube-polystyrene composites // App. Phys. Lett., 2000. V. 76, No. 20. P. 2868.
- [2] Xia Z. et al. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites // Acta Materialia, 2004. V. 52. P. 931-944.
- [3] Srivastava D., Wei C., Cho K. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites // App. Mech. Rev., 2003. V. 56, No. 2. P. 215-230.
- [4] Wanga J., Pyrz R. Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites, part I, II // Composites Science and Technology, 2004. V. 60. P. 925-9544.
- [5] Watts P.C., Hsu W.K. Behaviours of embedded carbon nanotubes during film cracking // Nanotechnology, 2003. V. 14. P. L7-L10.
- [6] Kelly A., Tyson W.R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum // J. Mech. Phys. Solids, 1965. V. 13. P. 329-350.
- [7] Wagner H.D. Nanotube-polymer adhesion: a mechanical approach // Chemical Physics Letters, 2002. V. 361. P. 57-61.
- [8] Lau K.T. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites // Chemical Physics Letters, 2003. V. 370. P. 399-405.
- [9] Wong M. et al., Physical interaction at carbon nanotube-polymer interface // Polymer, 2003. V. 44. P. 7757-7764.
- [10] Frankland S.J.V., Caglar A., Brenner D.W., Griebel M. Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces // J. Physical Chemistry B, 2002. V. 106. P. 3046.
- [11] Goldstein R.V., Perelmutter M.N. Fracture toughness modelling of composite materials // Computational continuum mechanics, 2009. V. 2. P. 22-39.

## MOLECULAR-DYNAMIC INVESTIGATION OF CONTACT INTERACTION OF PURE METALS

A. Yu. Nikonov<sup>1</sup>, A. I. Dmitriev<sup>1</sup>, S. G. Psakhie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

nikonov@usgroups.com

**PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh**

In using the method of molecular dynamics simulation of contact interaction between the copper crystallite and the various pure metals under shear loading was carried out. Shown that the structure of the boundary layer obtained during the shear deformation is determined by the loading conditions and materials of contact pair. In particular, in the interaction of copper with aluminum, soft aluminum material begins to be introduced into the lattice of copper, and in the interaction of copper with iron, this process is not observed. The effect of loading conditions and mode of heat transfer was studied. The research results can be useful for controlling strength properties of interfacial layer coated material, as well as to control the properties of the surface layer in contact problems.

**Keywords:** molecular dynamics, contact interaction of pure metals.

### 1. Introduction

A large variety of realized micromechanisms interaction under conditions of frictional contact and multilevel nature of the processes of friction and wear leads to the need to develop new tools explicitly take into account features of the studied phenomena [1–3]. This leads to considerable interest in development, including computational methods to study and analyze a wide range of processes in the surface layers of the solid [3–5]. The results obtained during the simulation allow better understand the mechanisms of contact interaction, which enable targeted impact on the structure and composition of the surface layers of frictional materials to enhance and improve their performance.

Because the friction and wear processes are accompanied by intensive formation and accumulation of damage in the contact area, mixing the material, cleavage and other processes related to the continuity violation use of computational methods based on the concept of particles [5, 6] is the predominant. Gained by the authors experience in the development and application of particle method for solving various tribological problems on mesoscopic scales [7–10] allows us to speak about the effectiveness of using of this approach. In particular, the formation in a contact patch "quasi-liquid" layer in which structure differs from the structure in the bulk of both interacting bodies was shown in [8]. The structure and composition of the layer significantly affect on sliding mode of interacting bodies and determine the macroscopic characteristics of friction. Were suggested possible ways to reduce or increase the calculated value of the coefficient of friction by introducing appropriate inclusions in the surface layer of material contacting pair [9], as well as methods of stabilizing a given friction coefficient during the whole process of friction [10], which is particularly important from a practical point of view.

In this study, we attempted to analyze the features of the development processes of deformation and fracture of thin surface layers which are implemented under of conditions of frictional contact at the nanoscopic scale. For this purpose, the method of particles on the atomic scale - a method of molecular dynamics [11] was selected.

## 2. Influence of crystallographic orientation

For calculations within the molecular dynamics method was used the software package LAMMPS [12], which has the possibility of parallel computing. Originally considered frictional contact between two crystalline materials with properties of Cu and Al, whose atomic lattice were oriented so that the axis of the X, Y and Z coincide with the crystallographic directions [100] [010] and [001] for the aluminum crystallite (Fig. 1a). In some calculations, a copper crystal was oriented so that the X, Y and Z coincide with the directions [130], [310] and [001], in others it was the same direction as the atomic lattice of the crystallite aluminum. Relative slippage of the crystallites at a speed of 20 m/s along the X axis was simulated by setting the extra velocity to the boundary atoms of crystallites, external to the contact plane. The thickness of the loaded layers for each of the grains correspond to two radii of cutoff of the interatomic potential ( $R_{cut} = 0,501$  nm for copper), which was described in framework of the embedded-atom method [13]. The choice of potential was determined by the possibility with a high degree of accuracy to describe the elastic and surface properties, and energy parameters of defects of the system. The equations of motion were integrated with time step  $\Delta t = 0,001$  ps. The total number of atoms exceeds 200000. In the direction of X and Y axes periodic boundary conditions were simulated, and in the Z direction the load is not set. In the calculations the following characteristics of the contact have changed: the conditions of loading and the crystallographic orientations of the atomic lattices. In addition, by varying the profile of the contacting surfaces have changed the conditions of conjugation implemented at the junction.

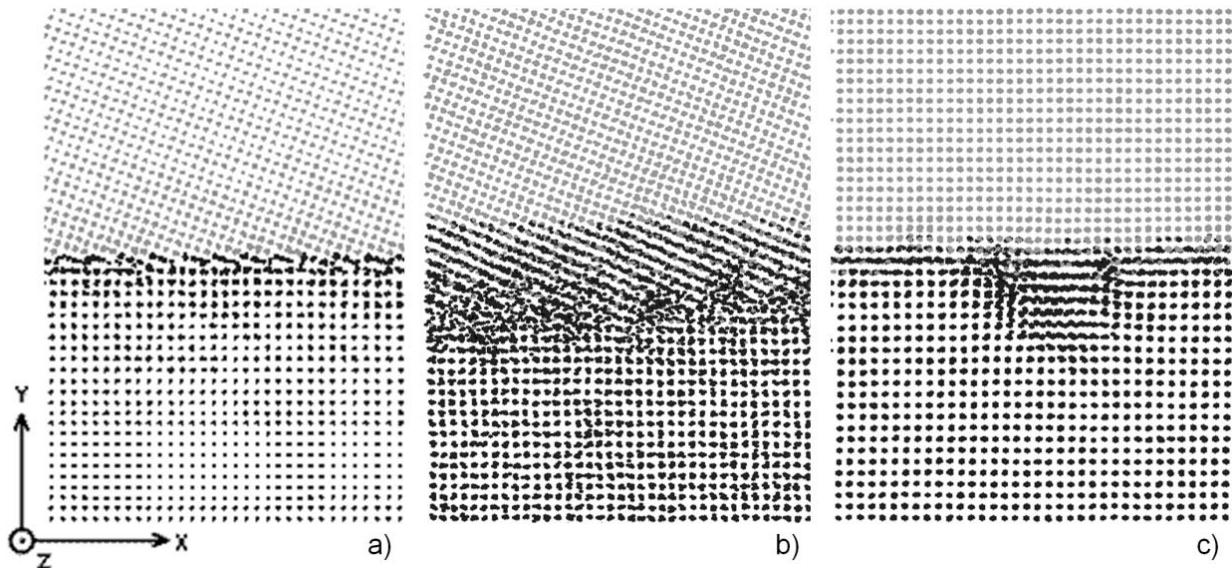


Fig. 1. a) The initial structure of interacting crystallites, b) and c) structure of modeled crystallites after 500 ps with different initial relative orientation of the crystal lattices

According to the results of molecular dynamic study the features of the behavior of crystalline materials strongly depend on the conditions implemented at the junction. In particular, in the area of tribological contact may occur effects associated with the loss of crystalline order of the interacting materials. This is followed by formation of a layer in which interdiffusion of atoms belonging to both the crystallites is occurred (Fig. 1b). And this process is mechanically activated, which can significantly improve its dynamic characteristics. Likewise, in the conditions of mechanical activation can be increasing of speed, for example, processes such as oxidation of

the materials pair friction pairs. It should be noted that this result was indirectly mentioned in [9], where based on a comparison of the values of coefficient of friction for various contacts was concluded about the rate of formation of oxide films on surface of pure metals. By comparing the simulation results at different scales, also it should be noted analogy of the effect of the formation of the mixed layer that was observed in [8, 9] on the scale of individual grains of nanocrystalline materials obtained by the simulation by movable cellular automata. This suggests a multiscale of studied processes and a commonality of the nature of the observed phenomena.

However, an explicit account of the atomic structure of interacting materials enable identifies and some features of the behavior of crystalline materials during their interaction. In particular, during such interaction, it is possible the formation of disoriented nanoblock structure in aluminum near the interface area, which is clearly seen in Fig. 1c. Individual blocks are nanocrystalline grains. These effects contribute to increase the resistance of the relative sliding surfaces of contacting bodies. It should be noted that the formation of block structure observed experimentally near the surface under conditions of tribological contact. The results of molecular dynamics simulations show that under conditions of straitened shear deformation may occur the growth of one of the contacting grains of nanocrystalline materials at the expense of the structure of the neighboring grain. In this case, the movement of intergrain area is determined by the loading conditions. In addition, the contact area of two interacting bodies could be the place of nucleation of defects such as dislocations, stacking faults, etc., which are distributed from the zone of the interface into the bulk of material (Fig. 2). The intersection of multiple dislocations can also lead to fragmentation of the material.

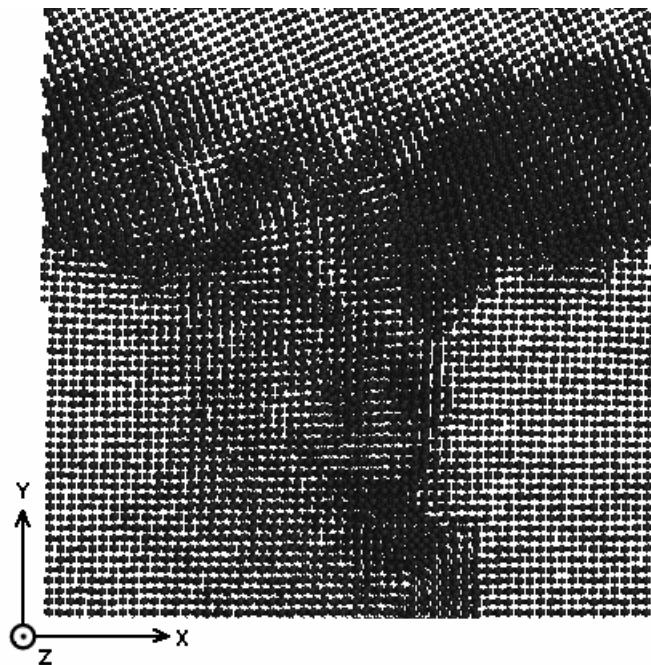


Fig. 2. The structure of simulated crystallites after 450 ps, characterized by the movement of grain boundaries with the formation of structural defects

In spite of the mentioned diversity of results of computer simulation, obtained by the molecular dynamic studies, in all cases may be noted that formation of interface layer with a composition and structure differed from the structure in the bulk material takes place. Features of this layer observed before, but on a different scale level. Formation of interfacial layer at the

atomic level changes surface properties of interacting materials, lowers energy barriers to form new phases (including metastable) and the initiation of chemical reactions.

### 3. Accounting for the effects of frictional heating

It is obvious that the intensive shear strain realized in conditions of contact interaction can lead to significant heating of material near the surface. So the next step of studying the features of contact interaction at the atomic scale is the explicit account of the effect of termofrictional influence upon changes in physical and mechanical properties and structure of the surface layers of contacting crystallites. In view of the smallness of the time intervals considered in the computer simulation, the steady stage of friction was investigated. the interaction of model materials with the properties of Cu and Ag, the atomic lattice of which were oriented so that the axis of the X, Y and Z corresponded to the crystallographic directions [100], [010] and [001] for the copper crystallite and the [120], [ $\bar{2}10$ ] and [001] for the silver crystal (Fig. 3a), was simulated. Relative slippage of the crystallites at a speed of 20 m/s along the X axis was simulated by setting the extra velocity to the boundary atoms of crystallites, external to the contact plane. In the direction of X and Y axes periodic boundary conditions were simulated, and in the Z direction the load is not set. Here we consider two options for loading. In the first case, all energy imparted to the system due to external shear, redistributed within the simulated pair. In the second case, near of the loaded areas a special layer of atoms was simulated, within which was set additional dissipation of kinetic energy, thereby simulated the removal of heat from the contact area into the inner layers of extended contacting materials. Thus, the first option corresponds to the interaction of two thin films, and the second version can be viewed as a local contact of two bulk crystalline materials.

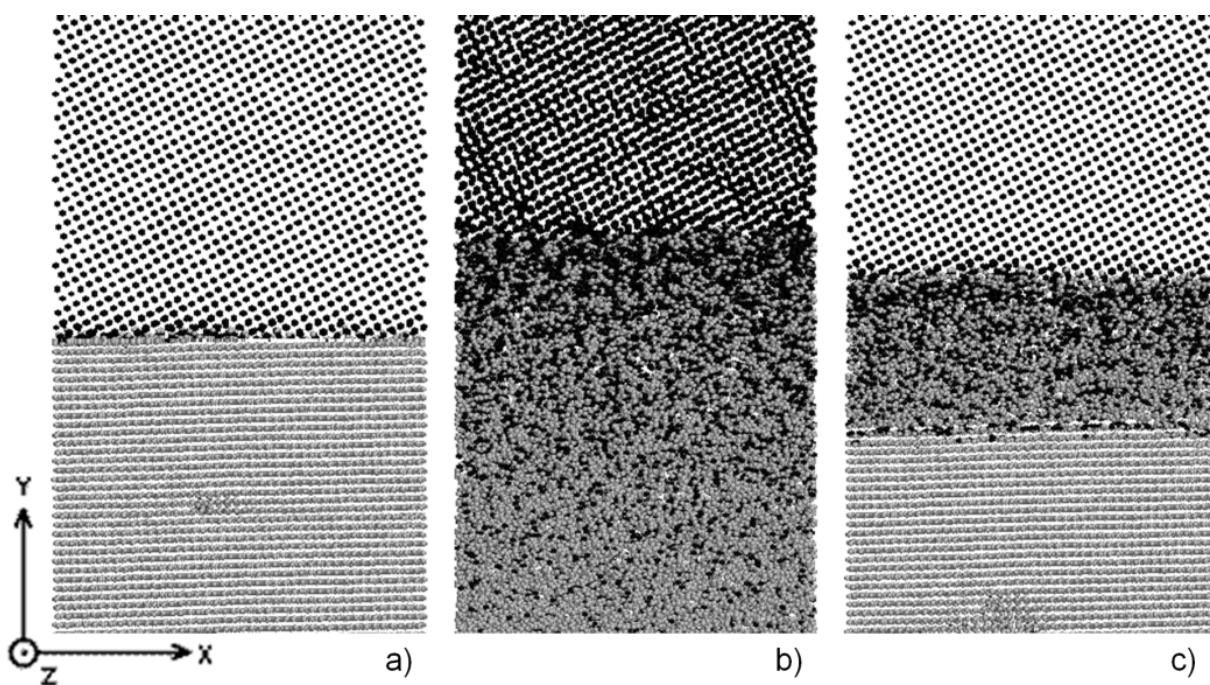


Fig. 3. The structure of simulated crystallites: a) original, b) the final structure in case without the heat removal and c) the final structure in case with the heat removal.

The results showed that the behavior of materials in the contact region for the options under consideration is markedly different. In the case of the interaction of two crystalline thin

films occurred heating the contact area with the achievement of the melting temperature of the copper crystallites. Fig. 3b clearly shows violation of the order of the atomic lattice in the bulk of simulated crystallite. In this case, a refractory material retained crystalline structure. Characteristically, the relative slippage of interacting material is accompanied by the mixing of atoms in the contact zone with a pronounced gradient nature of the implementation of the Ag atoms in the copper crystal is almost the entire depth of the modeled fragment. In the case of simulation of contact with the heat removal there is the preservation of crystal lattices of the two interacting materials under the same other conditions of loading, as in the first embodiment. Meanwhile zone of mixing of atoms of both substances is localized near the contact area, and the distribution of atoms in area of interface has uniform in character (Fig. 3c). The results of the simulation should take into account in various practical applications where the mechanisms are contact interactions are determining.

#### 4. Accounting for the influence of type of material

It is obvious that not only the orientation and temperature, but the type of contacting materials affect on the features of contact interaction. This is primarily due to the difference between the phase diagrams of interacting agents. Thus, the next stage of the study was simulation of contact interaction of copper with different metals. The relative orientation of the crystals was selected so that the axes coincide with the directions [130], [ $\bar{3}10$ ] and [001] for copper [100] [010] and [001] for the second crystallite (Fig. 1a). Loading conditions corresponded to the task of adapting frictional heating. Addressed the following metals: iron, nickel and lead.

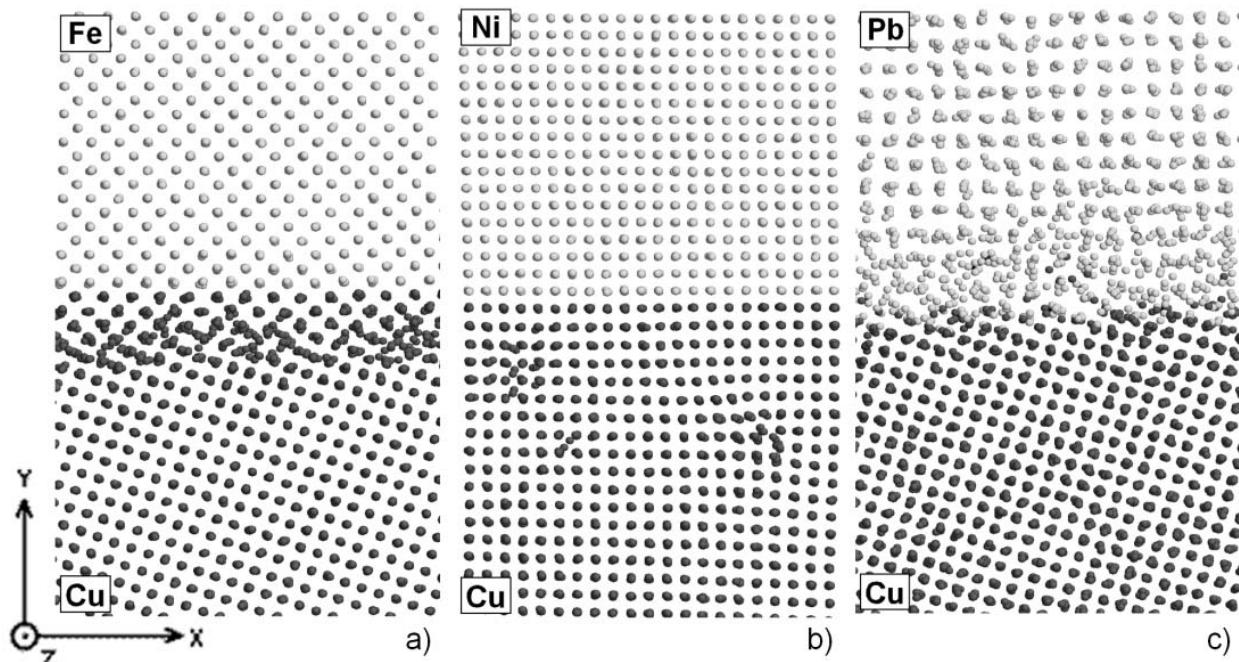


Fig. 4. Structure of sample in case of modeling the interaction of copper a) with iron, b) with nickel, a) with lead.

The simulation results showed that the behavior of metals in the contact area varies greatly. In the interaction of copper with iron a few atomic layers of copper transformed from the fcc structure into the bcc and incorporated into lattice of iron (Fig. 3a). Upon further loading, the restructuring does not occur, only region with disrupted structure at the interface between the bcc and fcc copper increases.

According to the results of modeling of copper with nickel the contact interaction reduces to a complete reorientation of the copper atoms and incorporating on the lattice of nickel (Fig. 3b). This is probably due to the fact that the lattice parameters for copper and nickel are very similar (3, 615 Å and 3, 524 Å, respectively). High in comparison with other metals the rate of restructuring has suggested that the reorientation of the lattice will occur without an external load, but that has not been confirmed in the further study.

In the interaction of copper with lead, the simulation results are similar to the case of interaction between copper with aluminum. During the loading the atomic structure of lead near the interface starts to break down (Fig. 3c). With further load the width of the layer with structure similar to the irregular increases.

## 5. Conclusions

The main results can be formulated as follows. With the help of computer simulation revealed some features of contact interaction occurring at the level of individual atoms. It is shown that, during the relative sliding in the contact area a special interface layer formed, whose structure differs from the structure of the material in bulk. Conditions of formation of interfacial layer and its parameters are determined by various factors, such as: matter of contacting pairs, loading conditions, the degree of misorientation of atomic planes, conjugation conditions, etc. Thus, under certain conditions, atoms of one material can penetrate into the crystal lattice of another material, replacing the atoms in it basis. Because this process is a mechanically activated, then the rate of such diffusion is much higher traditional process. Change the crystallographic orientation of the contacting crystallite significantly affects the speed of the process of structural change.

The results of these studies can be used to understand the processes determining the strength properties of interfacial layer of the coated materials, as well as to control the properties of the surface layer in contact problems.

## Acknowledgements

The work was supported by fundamental research program of the Department of Energy, Engineering, Mechanics and Control Processes of RAS No. 13.13.3, and integration project of SB RAS No. 127.

## References

- [1] Gorjacheva I.G. The mechanics of frictional interaction. — M.: Nauka, 2001. 478 p.
- [2] Panin V.E., Elsukova T.F., Grinyaev Yu.V. Mechanism of the effect of grain size on resistance to deformation of polycrystals in the concept of structural levels of deformation of solids. Part I. The need to incorporate mesoscopic structural levels of deformation in the analysis of the Hall-Petch equation // Phys. Mesomech., 2003. V. 6, No. 3, P. 63.
- [3] Persson B.N.J., Bucher F., Chiaia B. Elastic Contact Between Randomly Rough Surfaces: Comparison of Theory with Numerical Results // Phys. Rev. B., 2002, V. 64, No. 18, 184106/1 – 184106/7.
- [4] Iordanoff I., Berthier Y. First steps for a rheological model for the solid third body // Tribology Series, 1999. V. 36. P. 551–559.
- [5] Krivtsov A.M., Volkovets I.B., Tkachev P.V., Tsaplin V.A. Application of the method of particle dynamics to describe the high-speed fracture of solids // Third All-Russian Conference “Mathematics, Mechanics and Informatics, 2002”.
- [6] Ostermeyer G.P.: The mesoscopic particle approach // Tribol. Intern., 2007. V. 40. P. 953–959.
- [7] Dmitriev A.I., Oesterle W. Modeling of brake pad-disc interface with emphasis to dynamics and deformation of structures. Trib. Int., 2010. V. 43, Issue 4. P. 719–727.
- [8] Popov V.L., Psakhie S.G., Shilko E.V., Dmitriev A.I. Quasi-fluid nano-layers at the interface between rubbing bodies: simulation by movable cellular automata // Wear, 2003. V. 254, No. 9. P. 901 – 906.

- [9] Dmitriev A.I.; Oesterle W.; Kloss H.: Numerical simulation of typical contact situations of brake friction materials. *Tribology International*, 2008. V. 41. P. 1–8.
- [10] Dmitriev A.I., Oesterle W., Kloss H.: Numerical simulation of mechanically mixed layer formation at local contacts of an automotive brake system. *Tribology Transactions*, 2008. V. 1. P. 810–816.
- [11] Guld H. Tobochnik Ja. *Computer Simulation in Physics*, Vol. 1. — M.: Mir, 1990. — 350 p.
- [12] Plimpton, S.J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp. Phys.*, 1995. V. 117. No. 1, P. 1–19.
- [13] Foiles S.M. Embedded-atom and related methods for modeling metallic systems // *MRS Bull*, 1996. V. 21, No. 2, P. 24–28.

## ИНФОРМАЦИЯ И ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

### Требования к оформлению статей для журнала «Наносистемы: физика, химия, математика»

#### Основные положения

Журнал принимает к публикации исследовательские и обзорные статьи, а также краткие научные сообщения, нигде ранее не опубликованные и не принятые к изданию в других журналах. Статьи могут быть предоставлены на русском или английском языке. Для статей, написанных на русском языке необходимо предоставить перевод названия и аннотации на английский язык. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

#### Представляемые материалы

1. Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилию авторов, полное название места работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS (рекомендовано), текст статьи, список литературы.
2. Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
3. Файл с переводом на английский язык названия статьи, фамилии и инициалов авторов, названия места работы, аннотации.
4. Сопроводительное письмо, содержащее информацию о статье (на русском языке: название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотация, литература; на английском языке: название статьи, авторы, ключевые слова, аннотация) и о всех авторах (фамилии, имена, отчества, полное название мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес).
5. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи в открытой печати (для авторов из России).

Авторские материалы могут быть переданы в редакцию на любом электронном носителе или присланы на электронный адрес [popov@mail.ifmo.ru](mailto:popov@mail.ifmo.ru).

#### Требования к оформлению текста

Статьи выполняются в текстовых редакторах MS Word или LaTeX (необходимо приложить копию pdf). В названии файлов используется английский алфавит. Рекомендованный объем кратких сообщений 4-6 страниц, исследовательских статей 6-15 страниц, обзоров до 30 страниц.

Формат страницы – А4, поля страницы: правое - 2 см, остальные - 2,5 см. Шрифт – Times New Roman, размер шрифта – 12 pt, межстрочный интервал – 1. Абзацный отступ – 1,5 см.

Название статьи печатается заглавными буквами, размер шрифта 16 pt, полужирный, выравнивается по центру.

Инициалы и фамилии авторов печатаются шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру.

Название организации и электронный адрес печатается шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру.

Аннотация печатается шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Объем не должен превышать 150 слов.

Ключевые слова печатаются шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине.

Название разделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полуторной пустой строкой.

Название подразделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего подраздела пустой строкой.

Подписи к рисункам печатаются шрифтом 10 pt, обычный, без абзацного отступа, выравнивается по ширине. Образец подписи:

Формулы набираются в редакторе Math Type. Функции и символы химических элементов набираются шрифтом Times New Roman, прямой; переменные Times New Roman, наклонный; греческие буквы - Symbol, прямой; символы - Symbol, прямой; матрицы-вектора - Times New Roman, прямой, полужирный; числа - Times New Roman, прямой. Размеры: обычный – 14 pt, крупный индекс – 10 pt, мелкий индекс – 8 pt, крупный символ – 16 pt, мелкий символ – 12 pt.

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках. Список литературы оформляется по следующему образцу:

1. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги. — СПб.: Наука, 2000. — 281 с.
2. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала, 2000. Т. 1, № 5, С. 17-23.
3. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада // Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения.
4. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи, 2010. (<http://books.ifmo.ru/ntv>).
5. Название патента: пат.1111111 Рос. Федерация: МПК H04 В 1/36, Иванов И.И., заяв. и патентообр. НИИОГОГО, N 2000131517/09, Бюл. N 12, 3с.

### **Требования к иллюстрациям**

Иллюстрации предоставляются отдельными черно-белыми файлами. Форматы файлов – jpeg, png, eps, tiff.

## Руководство по подготовке статьи в L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X

### 1. Основные положения

Журнал принимает к публикации исследовательские и обзорные статьи, а также краткие научные сообщения, нигде ранее не опубликованные и не принятые к изданию в других журналах. Статьи могут быть предоставлены на русском или английском языке. Для статей, написанных на русском языке необходимо предоставить перевод названия и аннотации на английский язык. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку.

### 2. Представляемые материалы

- (1) Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилию авторов, полное название места работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS, текст статьи, список литературы.
- (2) Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
- (3) Файл с переводом на английский язык названия статьи, фамилии и инициалов авторов, названия места работы, аннотации.
- (4) Сопроводительное письмо, содержащее информацию о статье (на русском языке: название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотация, литература; на английском языке: название статьи, авторы, ключевые слова, аннотация) и о всех авторах (фамилии, имена, отчества, полное название мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес).

Авторские материалы могут быть переданы в редакцию на любом электронном носителе или присланы на электронный адрес [popov@mail.ifmo.ru](mailto:popov@mail.ifmo.ru).

### 3. Требования к оформлению текста

Статьи выполняются в текстовых редакторах MS Word или L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X . При использовании формата L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X вы можете использовать любые классы, входящие в стандартные дистрибутивы, однако вы можете ускорить процесс подготовки статьи к печати, если воспользуетесь классом nsart.cls. Объем статей указан в таблице 3.

Тип публикации	Объем в страницах
Краткое сообщение	4-6 страниц
Исследовательская статья	6-15 страниц
Обзоров	до 30

ТАБЛИЦА 1. Объем статей

Формат страницы – А4, поля страницы: правое – 2 см, остальные – 2,5 см. Шрифт – Times New Roman, размер шрифта – 12 pt, межстрочный интервал – 1. Абзацный отступ – 1,5 см. Название статьи печатается заглавными буквами, размер шрифта 16 pt, полужирный, выравнивается по центру. Инициалы и фамилии авторов печатаются шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Название организации и электронный адрес печатается шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Аннотация печатается шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Объем не должен превышать 150 слов. Ключевые слова печатаются шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Название разделов

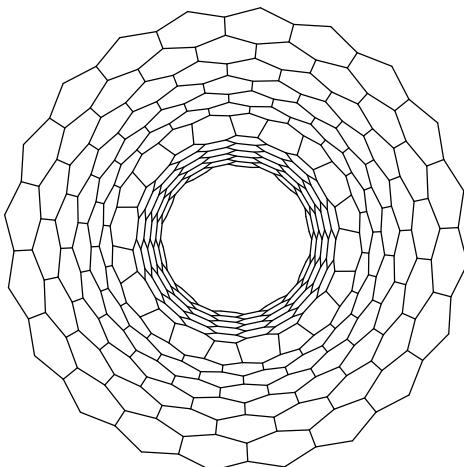


Рис. 1. Текст подписи к рисунку

печатаются шрифтом Arial, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал — 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полуторной пустой строкой. Название подразделов печатаются шрифтом Arial, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал — 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего подраздела пустой строкой. Подписи к рисункам печатаются шрифтом 10 pt, обычный, без абзацного отступа, выравнивается по ширине.

### **3.1. Набор формул в редакторе MS Word**

При оформлении статьи в MS Word, формулы набираются в редакторе Math Type. Функции набираются шрифтом Times New Roman, прямой; переменные Times New Roman, наклонный; греческие буквы —Symbol, прямой; символы — Symbol, прямой; матрицы-вектора — Times New Roman, прямой, полужирный; числа — Times New Roman, прямой. Размеры: обычный — 14 pt, крупный индекс — 10 pt, мелкий индекс — 8 pt, крупный символ — 16 pt, мелкий символ — 12 pt.

### **3.2. Оформление списка литературы**

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках. Список литературы оформляется по следующему образцу:

#### **Литература**

- [1] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги. СПб.: Наука, 2000, 281 стр.
- [2] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала, 2000, 1(1), 17-23.
- [3] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада // Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения.

### **3.3. Требования к иллюстрациям**

Иллюстрации предоставляются отдельными черно-белыми файлами. Форматы файлов: jpeg, png, eps, tiff. Текст статьи должен содержать указания для размещения рисунков, также как и подписи к рисункам, см. например Рис. 1.

### 3.4. Требования к названиям файлов

В названиях файлов используется английский алфавит. Пожалуйста, указывайте расширения файлов, соответствующие их содержанию. Страйтесь выбирать названия файлов рисунков согласованными с их номерами в статье, например: fig1.eps, fig2.eps и т.п.

## 4. Оформление статьи в L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X

При подготовке статьи в L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, пожалуйста, включайте в предоставляемые материалы как исходный текст L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, так и откомпилированный PDF файл. Вы можете использовать любые пакеты L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, которые входят в стандартные дистрибутивы. Если вы вынуждены использовать специфический пакет, вы должны приложить все необходимые для компиляции файлы. Определенные вами макросы не должны переопределять уже существующие.

### 4.1. Рисунки в тексте

Для включения рисунков в текст используйте стандартные команды, например, \includegraphics, или создавайте рисунки с помощью команд L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Обратите внимание, что использование команд PostScript для создания специальных эффектов непосредственно в тексте статьи запрещено.

## 5. Класс nsart

Для упрощения подготовки статьи в L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X для публикаций в журнале «Наносистемы: физика, химия, математика» мы подготовили класс nsart.cls, использование которого ускорит публикацию статьи.

### 5.1. Набор формул

Для набора выделенных формул вы можете использовать окружение equation, например

$$\frac{x + 2y^z}{4 - \sin x} = \sqrt[y]{\sin \frac{x + y}{z + y}}. \quad (1)$$

**6. Образец оформления сведений об авторах**

(Полное название статьи)

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

Фамилия

Имя

Отчество

Название основного места работы

Должность

Ученая степень

Ученое звание

Домашний адрес

Домашний телефон

Рабочий телефон

Мобильный телефон

Адрес электронной почты

Last name

First name

The organization name

Position

Scientific degree

Academic rank

Personal address

Home phone number

Work phone number

Mobile phone number

E-mail

**7. Образец оформления сведений о статье****СВЕДЕНИЯ О СТАТЬЕ**

На русском языке:

Авторы (И.О. Фамилия)

Название статьи

УДК

Аннотация

Ключевые слова

Список литературы

На английском языке:

Авторы (Имя Фамилия)

Название статьи

УДК

Аннотация

Ключевые слова

## SUMMARIES

### FORMATION UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS AND STRUCTURAL FEATURES OF NANOPARTICLES BASED ON THE SYSTEM $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$

M.V. Tomkovich, E.R. Andrievskaya, V.V. Gusarov

Nanoparticles based on the system  $\text{ZrO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$  were obtained under hydrothermal conditions. It was shown that nanocrystals of solid solutions  $\text{ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  with fluorite-like structure were generated at the concentrations  $\text{ZrO}_2:\text{GdO}_{1.5} = 0.6 - 9.5$  under the temperatures 250-450 °C and the pressure about 90 MPa. Parameters of the unit cell  $\text{ZrO}_2(\text{GdO}_{1.5})$  increase non-linearly when the concentration of gadolinium oxide in the system increases up to 45 mol. %  $\text{GdO}_{1.5}$ . This behavior of the unit cell parameters is explained by distribution of gadolinium oxide between autonomous (crystalline) and non-autonomous phases.

**Keywords:** nanoparticles, hydrothermal synthesis, zirconium dioxide, gadolinium oxide, non-autonomous phases

*Maria Tomkovich* – A.F. Ioffe Physical-Technical Institute RAS, mariya\_tom@mail.ru

*Elena Andrievskaya* – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, D.Sc.

*Victor Gusarov* – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of Department, Corresponding member of RAS, D.Sc., victor.v.gusarov@gmail.ru

### QUANTUM RING WITH WIRE: A MODEL OF TWO-PARTICLES PROBLEM

D.A. Eremin, I.Yu. Popov

Operators describing the behavior of two particles with delta-interaction on a line and a ring are constructed. With using of these operators two particles model of quantum ring coupled with wire is described. The spectrum of the obtained operator is investigated from the point of view of existence of additional point levels. The comparison of the results with the corresponding one for one-particle problem is made under the assumption of weak particles interaction.

**Keywords:** Schrodinger equation, symmetric operator, Krein theory, operator extension, Green function

*Dmitry Alexandrovich Eremin* – Mordovian State University, Saransk, Russia, post graduate student, ereminda@mail.ru

*Igor Yurievich Popov* – St.-Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St.-Petersburg, Russia, Head of Department of Higher Mathematics, Doctor of science, professor, popov1955@gmail.com

## STATEMENT AND SOLUTION OF COLLIMATION PROBLEMS IN SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING BY ANISOTROPIC SYSTEMS

D.D. Zakharov, A.V. Smirnov, B.A. Fedorov

A problem of taking into account collimation distortions of small angle x-ray scattering intensity for anisotropic objects has been considered. Mathematical statement of the problem is presented and two methods of desmearing the experimental scattering intensity have been described. The first method - the method of basic functions - consists that the experimental scattering intensity is represented as a linear combination of the two-dimensional basic functions (B-splines). The modified method of least squares has been developed. It allows to achieve the best agreement between the original experimental scattering intensity and the intensity obtained by expanding the basic functions. The second approach is based on the iterative Friedman method that was substantially modified in accordance with the features of problem considered. We introduce a function that takes into account the influence of local values of the scattering intensity that is sought for on the value of the function approximating the experimental intensity. This "influence function" enables to precisely adjust the current approach at each step of the iterative process that leads to significant improvement of convergence. Shown that both approaches give a rather high accuracy collimation correction as in the case of anisotropic scattering on the number of model objects, as well as in the case of the experimental scattering curves on annealed films of highly oriented polyethylene.

**Keywords:** small-angle X-ray scattering, collimation correction, anisotropic objects, expansion of scattering intensity in the basic functions, iterative Friedman method, highly oriented polyethylene.

*Denis Zakharov* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, post-graduate student

*Alexander Vitalijevich Smirnov* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Associate Professor, Ph.D., smirnav@phd.ifmo.ru

*Boris Alexandrovich Fedorov* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Professor, D. Sc., borfedorov@rambler.ru

## MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSCROLLS BASED ON $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

I.A. Nyapshaev, B.O. Shcherbin, A.V. Ankudinov, Yu.A. Kumzerov,  
V.N. Nevedomsky, A.A. Krasilin, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov

Stiffness and Young's modulus of the nature occurred and synthetic chrysotile nanotubes were determined using atomic force microscope. The main factors affecting the result's accuracy are shown.

**Keywords:** atomic force microscopy, chrysotile, silicate nanotubes, Young's modulus.

*Ilya Nyapshaev* – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, xokage@mail.ru

*Boris Shcherbin* – National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, esenin@nxt.ru

*Alexander Ankudinov* – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Senior Researcher, Candidate of Sciences, alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru

*Yuri Kumzerov* – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Deputy Director of Division, D.Sc., yu.kumzerov@mail.ioffe.ru

*Vladimir Nevedomsky* – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Junior Researcher, nevedom@mail.ioffe.ru

*Andrey Krasilin* – Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Assistant, ikrasilin@gmail.com

*Oksana Almjashева* – Institute of Macromolecular Compounds RAS, Senior Researcher, Candidate of Sciences, almjasheva@mail.ru

*Victor Gusalov* – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of Department, Corresponding member of RAS, D.Sc., victor.v.gusalov@gmail.ru

## **ABOUT THE INFLUENCE OF AUTOMOTIVE BRAKE PAD COMPOSITION ON FRICTIONAL PERFORMANCE. RESULTS OF NANO-SCALE MODELING**

A.I. Dmitriev, W. Österle, H. Kloss

The main problem in manufacturing friction materials is still a lack of sufficient information about the processes occurring in the surface layers of contacting bodies. This is due to the complexity of the processes which are taking place during friction and wear and by interdependency of mechanisms at various scale levels. This also may partly explain the complexity of structure of the composite materials which are used as brake pads, because a wide range of requirements have to be satisfied for modern braking systems. How variations of material composition affect the frictional characteristics of the friction pair is still an area of intense research. The present study used a computational method of the discrete approach – a method of movable cellular automata - to investigate the interaction of nano-scale features which are typical for the pad-disc-interface during automotive braking. The results can be useful for understanding the features of interaction of materials and control their performance properties.

**Keywords:** nanotribology, primary contacts, friction layer, modeling, movable cellular automata method

*Andrey Dmitriev* – Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia, leading researcher, Ph.D., dmitr@ispms.tsc.ru

*Werner Österle* – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, Head of working group, Doctor of science, Werner.Oesterle@bam.de

*Heinz Kloss* – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, Head of working group, Doctor of science, Heinz.Kloss@bam.de

## **ANALYTICAL EXPRESSIONS FOR BULK MODULI AND FREQUENCIES OF VOLUMETRICAL VIBRATIONS OF FULLERENES C<sub>20</sub> AND C<sub>60</sub>**

O.O. Kovalev, V.A. Kuzkin

In the present paper simple analytical expressions connecting bulk moduli for fullerenes C<sub>20</sub> and C<sub>60</sub> with interatomic bond stiffness and geometrical characteristics of the fullerenes are derived. Ambiguities related to definition of the bulk moduli are discussed. Nonlinear volumetrical deformation of the fullerene are considered. Pressure-volume dependence for the

fullerenes under volumetrical compression are derived. Simple analytical model for volumetrical vibrations of the fullerenes is proposed. The expression connecting frequencies of volumetrical vibration for fullerenes  $C_{20}$  and  $C_{60}$  with parameters of interatomic interactions are obtained.

**Keywords:** fullerenes, bulk modulus, vibrations, eigenfrequency, natural frequency  
*Oleg Kovalev* – Saint Petersburg State Polytechnical University, Department for Theoretical mechanics, Saint-Petersburg, Russia, kovalevoleq@gmail.com  
*Vitaly Kuzkin* – Institute for Problems in Mechanical Engineering RAS, Saint-Petersburg, Russia, Laboratory for Discrete Models in Mechanics, researcher, kuzkinva@gmail.com

## SIMULATION OF ELASTIC AND PLASTIC PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES WITH SILICATE LAMELLAR NANOFILLER

O.K. Garishin, S.N. Lebedev

Polymer/silicate nanocomposites mechanical behaviour under finite deformation is investigated at structural level. Outcomes of computer simulation are presented. Nano-filler particles are modeled represented as sheaves from the several parallel ultrathin silicate plates parted by beds of polymer (tactoids), a matrix – as a nonlinear-elastic or elastoplastic material.

The stress-strain state round separate inclusion in dependence on its orientation to a exterior load direction and properties of a matrix is researched. The problem of the macro-homogeneous elongation of a periodic cell in the form of the rectangular field with a tactoid at centre has been solved for this purpose. Conditions at which a filler particle losses of a bending stability happens in the course of macroelongation of material are defined.

The estimate of nanocomposite macro mechanical behaviour depending on properties of a matrix, filler concentration and orientation of corpuscles is spent on the basis of the gained solutions. Appropriate dependencies between macro and micro-structural parameters associations are built.

**Keywords:** elastic and plastic properties, polymeric composites, silicate lamellar nanofiller  
*Oleg Garishin* – Institute of Continuous Media Mechanics, Perm, Russia, gar@icmm.ru  
*Sergey Lebedev* – Institute of Continuous Media Mechanics, Perm, Russia

## MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF DEFORMATION RESPONSE OF THIN-FILM METALLIC NANOSTRUCTURES UNDER HEATING

Iv.S. Konovalenko, K.P. Zolnikov, S.G. Psakhie

Molecular dynamics simulation of nanostructure behavior under impulse heating is carried out. These structures are formed by self-rolling of nano-thickness bilayer crystal films. The interatomic interactions are described by potentials obtained by the embedded atom method. The calculation data are shown that simulated nanostructures can transform the supplied thermal energy into the mechanical oscillations of its free edges. The influence of heating rate and its duration, medium viscosity properties on kinematical characteristics of simulated nanostructures is investigated. The influence of mass and size of oscillating free edges of

nanostructures on their behavior under heating is studied. The efficiency estimation of thermal energy transformation, supplied to nanostructures, into mechanical oscillations of their free edges versus nanostructure configuration, chemical composition and rate of impulse heating is carried out. The atomic mechanisms responsible for the peculiarities of local atomic structure transformations in bilayer nanofilm under its detaching from the substrate as well as mechanism of thermal energy conversion into mechanical one by nanostructures are investigated.

**Keywords:** heterogeneous nanostructures, kinematical properties, computer simulation, molecular dynamics, multiparticle potentials

*Ivan Konovalenko* – Organization of the Russian Academy of Sciences, Institute of Strength, Physics and Materials Science of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia, Junior Researcher, Ph.D., ivkon@ispms.tsc.ru

*Konstantin Zolnikov* – Organization of the Russian Academy of Sciences, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia, Leading Researcher, Doctor of Science, Tomsk, Russia, kost@ispms.tsc.ru

*Sergey Psakhie* – Organization of the Russian Academy of Sciences, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia, Director, Doctor of Science, sp@ms.tsc.ru

## STABILITY OF 2D TRIANGULAR LATTICE UNDER FINITE BIAXIAL STRAIN

E.A. Podolskaya, A.Yu. Panchenko, A.M. Krivtsov

Stability of 2D triangular lattice under finite biaxial strain is investigated. In this work only diagonal strain tensor is regarded. The lattice is considered infinite and consisting of particles which interact by pair force central potential. Dynamic stability criterion is used: frequency of elastic waves is required to be real for any real wave vector. Two stability regions corresponding to horizontal and vertical orientations of the lattice are obtained. It means that a structural transition, which is equal to the change of lattice orientation, is possible. The regions' boundaries are explained: wave equation coefficients change their signs at the border, as well as Young modulae and shear modulae. The results are proved by direct numerical simulation.

**Keywords:** stability, triangular lattice, finite strain, biaxial strain, pair potential, elastic wave, structural transition

*Ekaterina Podolskaya* – Institute for Problems in Mechanical Engineering, Saint-Petersburg, Russia, Junior research fellow, M. Sc. In Mechanics, katepodolskaya@gmail.com

*Artem Panchenko* – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia, Assistant, artemqt@yandex.ru

*Anton Krivtsov* – Institute for Problems in Mechanical Engineering, Saint-Petersburg, Russia, Head of the laboratory Discrete models in mechanics, Doctor of Science, Professor

## MD CALCULATION MECHANICAL PROPERTIES OF FLUOROGRAPHENE

M.A. Mazo, E.B. Gusarova, T.P. Tovstik, N.K. Balabaev

We present the results for the elastic properties of a single layered carbon monofluoride or fluorographen (FG). The calculations were performed by molecular dynamics (MD) simulation using a force field with both bonded and non-bonded interatomic contributions, and the periodic boundary conditions in two dimensions, representing an infinite “nanoplate”. Simulations were fulfilled both for three basic conformations of FG and for the FG with number counts of structural defects. The elastic modulus was calculated from the curves of force versus displacement obtained at slow rates of deformation. Bending stiffness was estimated independently from the nonlinear deformation under compression. The atomistic results are explained in terms of a continuum model for the thin plates.

**Keywords:** fluorographene

*Mikhail Mazo* – Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, mikhail.mazo1@gmail.com

*Elena Gusarova* – Semenov Institute of Chemical Physics, RAS

*Tatiana Tovstik* – Institute for Problems in Mechanical Engineering, RAS, tovstik\_t@mail.ru

*Nikolai Balabaev* – Institute of Mathematical Problems of Biology, RAS, Candidate of Science, balabaev@impb.ru

## SIMULATION OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN COPPER NANOPARTICLES UNDER COLLISION

A.Yu. Smolin, N.V. Roman, K.P. Zolnikov, S.G. Psakhie, V.K. Kedrinskii

The copper nano-sized particles collision under various loading condition was studied using molecular dynamics method. The inter-atomic interaction was described within the embedded atom method. The initial particles were of ideal crystal structure, spherical shape, the radius was varied from 6 up to 15 nm. The velocity of collision was varied from 200 up to 1000 m/s, rotation of the particles with the speed up to  $1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  was applied in some calculations. It was shown that specific changes in initial ideal crystal structure of the particles took place under interaction, and the shape of the final particle was not symmetric one. The changes in potential energy of the particles, structural transformation from one type of the crystal lattice to another one as well as quasi-amorphous regions formation were studied in detail.

**Keywords:** structural transformation, nanoparticles, collision, molecular dynamics

*Alexey Smolin* – Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia, Senior Researcher, Doctor of Physics and Mathematics, asmolin@ispms.tsc.ru

*Nikita Roman* – Tomsk State University, Tomsk, Russia, Postgraduate Student, romannv@sibmail.com

*Konstantin Zolnikov* – Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia, Leading Researcher, Doctor of Physics and Mathematics, kost@ispms.tsc.ru

*Sergei Psakhie* – Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia, Director, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, sp@ispms.tsc.ru

*Valery Kedrinskii* – Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia, Head of Laboratory, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, [kedr@hydro.nsc.ru](mailto:kedr@hydro.nsc.ru)

## **LOCALIZATION OF BENDING VIBRATIONS IN THE SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES**

V.V. Smirnov, D.S. Shepelev, L.I. Manevitch

The main result of this work is that the small-amplitude long wavelength bending oscillations of carbon nanotubes (CNT) become localized ones if the intensity of initial excitation exceeds some threshold which depends on the CNT length. This localization results from the intensive resonant interaction of zone-boundary and nearest modes in the weakly nonlinear regime that leads to loss of stability of zone-boundary mode as the first step. The further development of resonant interaction leads to effective confinement of energy in the part of the system only. We study this process in the terms of Limiting Phase Trajectories and demonstrate the usefulness of transition from "modal" to "effective particles" representation for description of the system under consideration. We also show that the similar tendency to localization of oscillation is the common property of the systems, the eigenvalue spectra of which are non-equidistant ones near their edges.

**Keywords:** carbon nanotubes, bending, nonlinear energy localization

*Valeri Smirnov* – Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia, Senior Researcher, Ph.D, [vv@polymer.chph.ras.ru](mailto:vv@polymer.chph.ras.ru)

*Denis Shepelev* – Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia, PostGraduate Student, [deshepelev@gmail.com](mailto:deshepelev@gmail.com)

*Leonid Manevitch* – Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia, Head of Department, Doctor of Science, Professor, [lmanev@chph.ras.ru](mailto:lmanev@chph.ras.ru)

## **ON NEW PHASE INTERMEDIATE LAYERS IN NANOCOMPOSITES AS A SOURCE OF INCREASING THE ELASTIC MODULI**

R.A. Filippov, A.B. Freidin, E.N. Vilchevskaya

We study an opportunity to increase elastic moduli of a nanocomposite due to stress-induced phase transformations which lead to the formation of intermediate new phase layers around nanoparticles. These layers enlarge the effective size of the particles which from now become inclusions made up of kernels (the initial nanoparticles) enclosed by new phase layers shells. Increasing the volume fraction of the inclusions can change the effective elastic moduli of the composite much more than one could expect in a case of the composite with a small volume fraction of initial nanoparticles. As an example we consider an isotropic composite with spherical particles under hydrostatic loading. We begin with considering the new phase formation around an isolated inclusion including the interface stability analysis. We show that stable two-phase states are impossible if both elastic moduli of the matrix increase due to phase transition and possible if the bulk modulus increases and the shear module decreases. Then, basing on a self-consistent approach, we describe the new phase formation around

spatially distributed particles and study how external strains effects the new phase areas growth. Finally we demonstrate that the new phase layers formation can lead to increasing the effective bulk modulus of the composite.

**Keywords:** nanocomposites, intermediate layers, effective elastic moduli, phase transformations, stability

*Roman Filippov* – Institute of Problems in Mechanical Engineering, RAS, Researcher, rmnfilippov@gmail.com

*Alexander Freidin* – Institute of Problems in Mechanical Engineering, RAS, Head of Department, D.Sc., Professor, afreidin@yandex.ru

*Elena Vilchevskaya* – Institute of Problems in Mechanical Engineering, RAS, Academic secretary, Ph.D., vilchevska@gmail.com

## MECHANICAL MODELLING OF NANOTUBE-POLYMER ADHESION

M.N. Perelmutter

The modelling of the shear strength of nanotubes based nanocomposites is considered. To model the shear strength of nanocomposites it is assumed that the zone of the adhesive interaction between nanotubes and a polymeric matrix is a thin interface layer which has resistance only in the relation to action of shear stresses and has the given curve of deformation. The stress state of nanotubes and a polymeric matrix is determined in the assumption, that the nanotube is a cylindrical fibril with the straight axis, embedded in a infinite polymeric matrix and the displacement along the axis of the nanotube under the action of the external loading along this direction are much more than others components of the nanotube and matrix displacements. The analytical solutions for the axial displacement and normal stress in the nanotubes and the shear stresses in the interface layer for a case of the bilinear deformation curve of an intermediate layer with elastic and hardening or softening branches are obtained.

**Keywords:** modelling, nanotube-polymer adhesion

*Mikhail Perelmutter* – Ishlinsky Institite for Problems in Mechanics of RAS, Senior Researcher, Candidate of Science, perelm@ipmnet.ru

## MOLECULAR-DYNAMIC INVESTIGATION OF CONTACT INTERACTION OF PURE METALS

A.Yu. Nikonorov, A.I. Dmitriev, S.G. Psakhie

In using the method of molecular dynamics simulation of contact interaction between the copper crystallite and the various pure metals under shear loading was carried out. Shown that the structure of the boundary layer obtained during the shear deformation is determined by the loading conditions and materials of contact pair. In particular, in the interaction of copper with aluminum, soft aluminum material begins to be introduced into the lattice of copper, and in the interaction of copper with iron, this process is not observed. The effect of loading conditions and mode of heat transfer was studied. The research results can be useful for

controlling strength properties of interfacial layer coated material, as well as to control the properties of the surface layer in contact problems.

**Keywords:** molecular dynamics, contact interaction of pure metals

*Anton Nikonorov* – Tomsk State University, Undergraduate student, nikonov@usgroups.com

*Andrey Dmitriev* – Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia, Leading researcher, Ph.D., dmitr@ispms.tsc.ru

*Sergey Psakhie* – Organization of the Russian Academy of Sciences, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia, Director, Doctor of Science, sp@ms.tsc.ru



# **НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА**

## **Журнал зарегистрирован**

Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций

(свидетельство ПИ № ФС 77-42762 от 25.11.2010 г.)

ISSN 2220-8054

**Учредитель:** ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики»

**Издатель:** ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики»

**Отпечатано** в учреждении «Университетские телекоммуникации»

Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

## **Подписка на журнал НФХМ**

На 2011 год подписка осуществляется через ОАО Агентство «Роспечать»

Подписной индекс 57385 в каталоге «Издания органов научно-технической информации»