УДК 532.517

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В МЕХАНИКЕ КОМПОЗИТОВ

Яновский Ю. Г.[1]***, Никитина Е. А.***[2]

QUANTUM-MECHANICAL APPROACH IN MECHANICS OF COMPOSITES

Yanovsky Yu. G., Nikitina E. A.

Numerical computational technologies, based on algorithms of parallel calculation by supercomputer which use a quantum-mechanical approximation, let us to prognosis the microscopic properties of adsorption complexes of different heterogeneous viscoelastic media from the "first principles". Taking into consideration the amount of atoms and molecules under study we can discuss the representative volumetric elements of above medium as microclusters of natural composite structures. It was stated, that molecular computational modeling is a powerful present-day method of virtual analysis of fine structural, energetic and micromechanical peculiarities and deformation behavior of adsorption composite complexes with nano- and meso-sizes.

Введение

Как известно, большинство расчетных методов, применяемых в механике композитов, основываются на приближении сплошной среды, в котором объект рассматривается как континуум. Моделирование напряженно-деформированного состояния в этом случае не связано с атомно-молекулярным строением материала. Тем не менее, при построении определяющих соотношений необходима информация о материальных параметрах, физических и эмпирических константах, характеризующих физико-химическую природу описываемых материалов и составляющих их ингредиентов. Вычисление материальных характеристик и констант композитной среды зачастую представляет значительные трудности, особенно если речь идет об описании свойств полимерных композитов (типичных гетерогенных сред), включающих взаимодействующие между собой полимерные ингредиенты и наноразмерные наполнители.

Микроструктура и механические свойства полимерных композиционных материалов, параметры пограничных слоев на границах раздела фаз компонентов (межфазные слои) являются объектами пристального внимания широкого круга ученых, однако их прямые экспериментальные оценки трудоемки и дорогостоящи. Обзор литературы показывает, что учет структурного фактора при описании механических свойств композитов на микроуровне ограничен, как правило, введением только такого параметра, как объемное содержание компонентов. Пограничные межфазные свойства в большинстве известных работ моделируются с позиций сплошной среды — межфазные слои отличаются от матрицы и включений лишь механическими характеристиками, однако описывается теми же самыми уравнениями теории упругости. Такой подход, имеющий право на существование, представляет определенный интерес только лишь в частных случаях, когда речь идет о специально сформированном переходном слое между матрицей и наполнителем, однако реальные межфазные слои (особенно в случае полимерных композитов) представляют собой микроскопические образования, характеризуемые специфическими физико-химическими взаимодействиями молекул матрицы с наполнителем.

Вычислительные подходы, позволяющие из первых принципов проводить виртуальные исследования микроскопического строения, свойств и механических характеристик компонентов и межфазных слоев композитов, и осуществлять компьютерный подбор их структуры, используя современные фи-

[1]Яновский Юрий Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, директор Института прикладной механики РАН.
[2]Никитина Екатерина Александровна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института прикладной механики РАН.

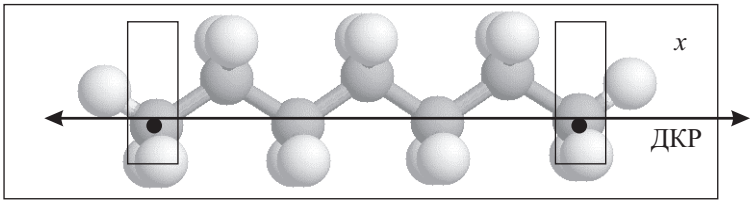


Рис. 1. Модельная схема введения одноосной деформации молекулы гексана

зические модели, учитывающие особенности атомно-молекулярного строения таких материалов, представляются весьма перспективными.

В общем случае механические и прочностные характеристики композитов (гетерогенных сред) целесообразно моделировать в рамках комплексного многоуровневого иерархического подхода [1–14]. Данный подход представляет собой взаимосвязанные и взаимодополняющие друг друга микро- и макроскопические методы, начиная с атомно-молекулярного моделирования и заканчивая методами описания эффективных свойств среды на макроуровне. В этой иерархии атомно-молекулярное моделирование является первым и важным шагом описания структуры и механических свойств композитов на нано- и микроуровне [15].

Одной из приоритетных задач механики композитов является объяснение механизма усиления (прогнозируемого улучшения тех или иных макромеханических характеристик) композитов на полимерной основе, а также описание эффективных характеристик таких сред с учетом микромеханики составляющих их компонентов. Квантово-механическое моделирование структуры и микроскопических механических свойств адсорбционных комплексов, включающих активные наноразмерные частицы наполнителя и фрагменты цепей полимеров различной химической природы — важнейший начальный этап изучения (из первых принципов) механизма формирования микроскопической структуры и свойств таких гетерогенных сред на наноуровне.

Квантово-механический (КМ) вычислительный эксперимент строится по аналогии с механическими испытаниями в режиме активного нагружения. Он состоит в последовательной пошаговой деформации молекулярной системы из стабильного исходного состояния до разрыва связей, причем на каждом шаге деформации проводится полная оптимизация пространственного строения молекулярной системы. В описываемых ниже экспериментах были реализованы два метода — деформационной координаты реакции (ДКР) и микроскопической координаты трения (МКТ). Использовали полуэмпирический вычислительный метод NDDO с параметризацией PM3 [16]. КМ эксперимент реализован в рамках оригинального пакета CLUSTER1, который предназначен для расчета базовых структурных и энергетических характеристик многоатомных наноразмерных кластеров в основном электронном состоянии, а также для расчетов силовых полей кластеров, вычисления частот колебаний и интенсивностей ИК спектров. Границы раздела фаз реальных нанокомпозитных материалов моделировали кластерами достаточно большой величины (до нескольких десятков нм и до нескольких тысяч атомов) различного химического состава и пространственного строения. При этом строили молекулярные модели отдельных компонентов нанокомпозита, а на их основе — кластер, моделирующий адсорбционный комплекс композитов. Рассчитанная энтальпия связывания компонентов характеризовала на микроскопическом уровне прочность физико-химических связей в реальном нанокомпозите.

Учитывая большой массив вводимых исходных данных, использовали параллельные режимы вычислений в рамках пакета NANOPACK на суперкомпьютере МВС-5000 в Межведомственном суперкомпьютерном центре (г. Москва).

1. Вычислительный эксперимент, основанный на подходе деформационной координаты реакции

Для иллюстрации возможностей метода ДКР остановимся сначала на результатах исследования микроскопических характеристик деформации органической молекулы, которую можно рассматривать как модель насыщенного углеводородного полимера (гексан). На рис. 1 приведена схема одноосной деформации

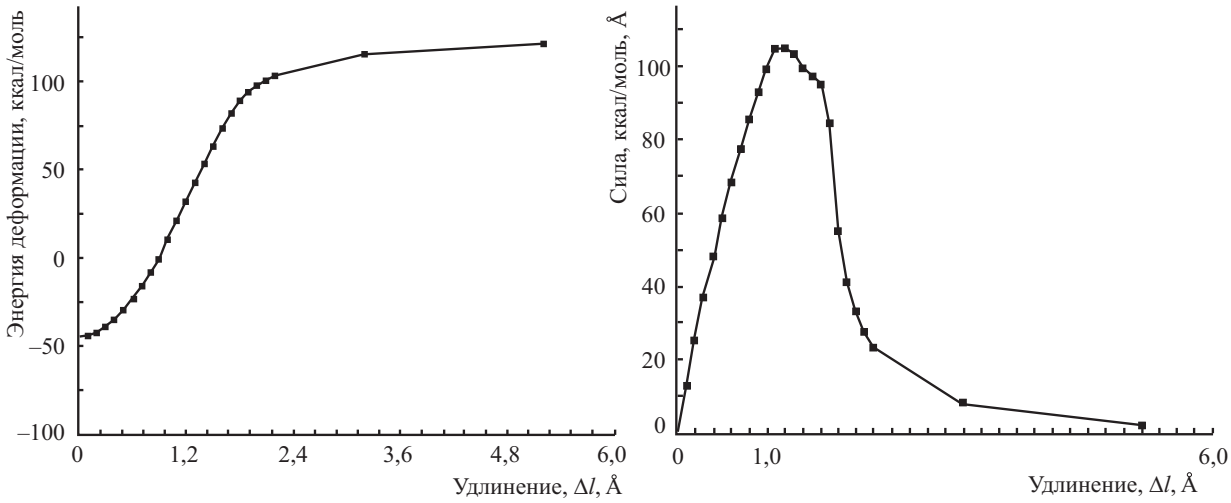


Рис. 2. Зависимость энергии (а) и силы (б) одноосной деформации молекулы гексана от удлинения молекулы

(растяжение или сжатие) молекулы гексана. В качестве «координаты реакции» выбрано расстояние между ядрами граничных атомов, которые смещаются по оси x в пошаговом режиме. Смещения этих атомов как вдоль оси x, так и в перпендикулярных этой оси направлениях исключаются из процедуры поиска минимума энергии на каждом шагу деформации. Координаты всех остальных атомов полностью оптимизируются на каждом шагу деформации.

Энергетические и силовые микроскопические характеристики, рассчитанные для одноосного растяжения данной молекулы, показаны на рис. 2.

Кривые зависимостей энергии и силы деформации от растяжения (деформации) молекулярной системы правдоподобно описывают различные этапы деформации. На этих кривых имеется область пластической деформации, или область энтропийной деформации, в которой в основном происходят торсионные конформационные изменения в молекулярной системе с малыми затратами энергии. Затем следует область гуковского удлинения, или область энтальпийной деформации, в которой, в основном, происходит растяжение валентных связей в молекулярной системе, связанное со значительными энергетическими затратами. Силовая кривая имеет максимум, соответствующий критическому значению деформационной силы разрыва межатомных связей в молекулярной системе. Соотношение энтропийной и энтальпийной деформационных областей, а также величина и положение критической силы разрыва существенно отличаются для разных молекулярных систем, что позволяет провести ранжирование полимерных сред различных типов по их микромеханическим свойствам.

Для исследования механизмов воздействия наполнителя на микромеханическое поведение и разрыв связей в полимерных молекулах реализуется более сложная схема квантово-механического вычислительного эксперимента. Сначала моделируется деформация изолированной полимерной молекулы (свободное состояние) аналогично схеме, описанной выше, затем вблизи молекулы полимера размещается адсорбируемая частица наполнителя, квантово-механически оптимизируется строение полученного адсорбционного комплекса, и задача о деформации полимерной молекулы в присутствии контакта с частицей наполнителя решается заново. Получаемые количественные характеристики позволяют установить влияние на микроскопические механические и разрывные свойства цепи полимера такого фактора, как адсорбция.

В качестве примера приведем данные по деформации полидиметилсилоксановых полимеров (ПДМС) в присутствии силикатных частиц. Последовательные шаги одноосной деформации для ПДМС молекулы Si5 (5 мономерных звеньев) представлены на рис. 3.

Суммарные энергетические и силовые кривые для молекул Si4, Si5 и Si10 (соответственно 4, 5 и 10 мономерных звеньев) показаны на рис. 4. Из рисунка видно, что с ростом длины цепи энтропийная часть, соответствующая

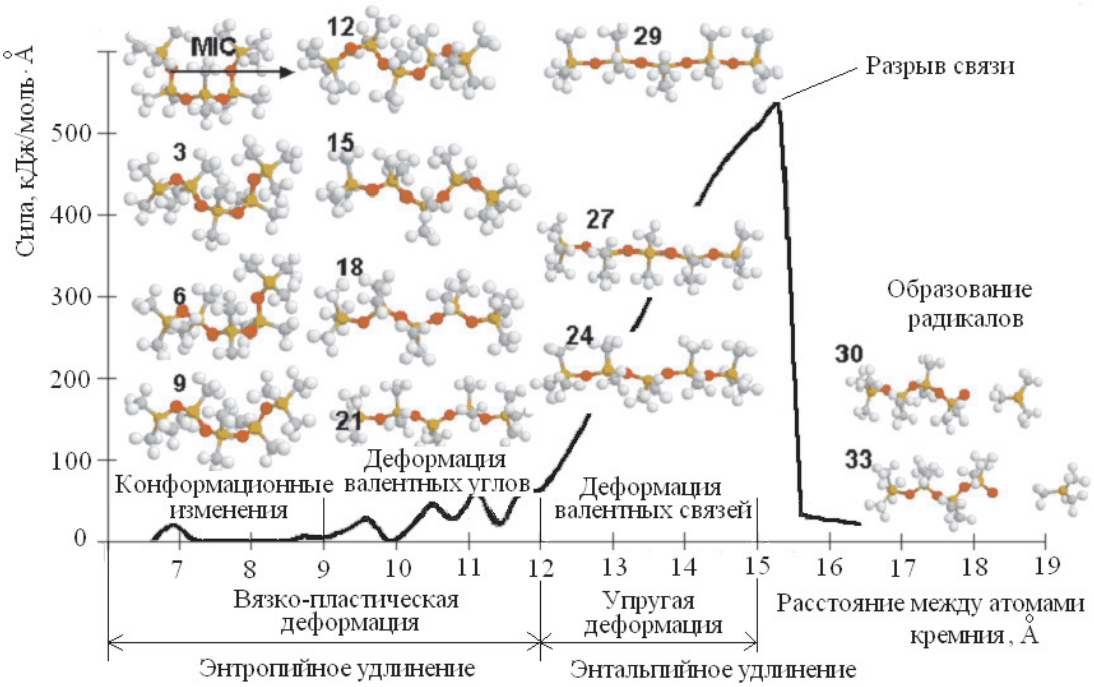


Рис. 3. Последовательные шаги одноосной деформации молекулы ПДМС (Si5)

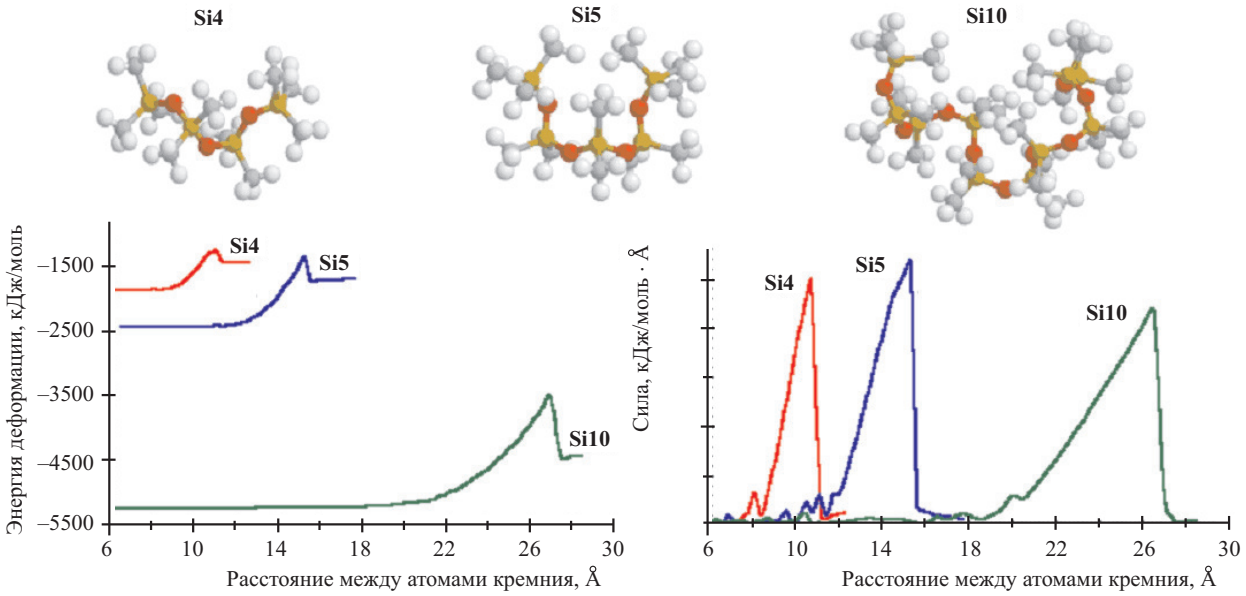
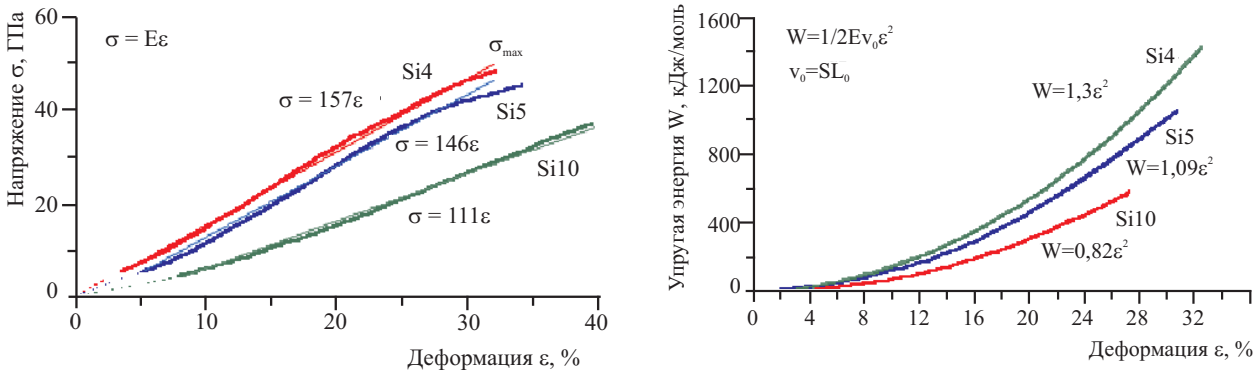


Рис. 4. Энергетические и силовые характеристики одноосной деформации молекул ПДМС (Si4, Si5, Si10)



Олигомер	Модуль Юнга, ГПа		
	$E_{расч.}$		$E_{эксп.}$
	E_σ	E_W	
Si4	157	155	–
Si5	146	149	–
Si10	111	115	–
Силиконовая резина	–	–	0,001*

Олигомер	Прочность, ГПа	
	$\sigma_{max,расч.}$	$\sigma_{max,эксп.}$
Si4	48,0	–
Si5	45,1	–
Si10	36,8	–
Силиконовая резина	–	0,001*

Рис. 5. Микроскопические деформационные характеристики ПДМС олигомеров (Si4, Si5, Si10)

конформационным торсионным изменениям в цепи, увеличивается, а величина критической силы, необходимой для разрыва связи, уменьшается.

В процессе моделирования вычисляется ряд микроскопических деформационных характеристик, например, зависимость напряжения от удлинения, модули Юнга (микроскопические) (см. рис. 5).

Аналогичные расчеты деформации были проведены для молекул ПДМС, находящихся в контакте с частицей силиката. В данном частном случае было установлено, что модули Юнга, работа и максимальное напряжение, необходимые для разрыва полимерных молекул, находящихся в контакте с силикатной частицей, примерно в 1,5–2,0 раза ниже по сравнению с изолированной молекулой (в зависимости от характера модификации поверхностно-активных групп частиц наполнителя). Таким образом, модификация поверхности ультрадисперсного наполнителя влияет на прочностные характеристики композита. Очевидно, что в рамках квантово-механического эксперимента вполне возможен целенаправленный подбор строения и свойств поверхности частицы наполнителя для оптимизации деформационных свойств композита в нужном направлении.

2. Вычислительный эксперимент, основанный на подходе микроскопической координаты трения

Сравнение энергетических и силовых характеристик микроскопического «межмолекулярного» трения молекул полимера в чистой полимерной матрице и трения молекулы полимера о частицу наполнителя в адсорбционном комплексе на границе межфазных слоев композита, полученных в квантово-механическом численном эксперименте, может дать, в частности, полезную информацию о химических (микроскопических) причинах явления усиления полимерных композитов при их наполнении наночастицами. Решение этой задачи может быть проведено в рамках подхода микроскопической координаты трения, который во многом аналогичен описанному выше подходу деформационной координаты реакции. В данном случае микроскопическая координата трения задается двумя группами атомов в системе из двух молекул, определяющими направление и плоскости приложения силы трения. Положение одной частицы фиксируется путем исключения некоторых ее атомов из процесса оптимизации. Вычислительный эксперимент состоит в последовательном пошаговом перемещении второй частицы из исходного состояния вдоль микроскопической координаты

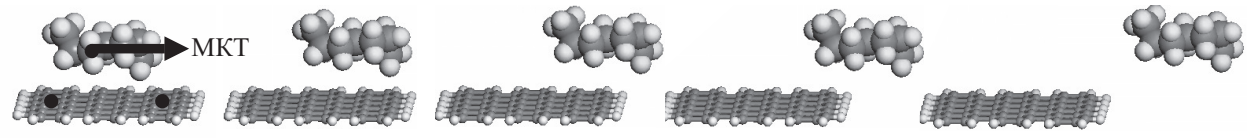


Рис. 6. Введение микроскопической координаты трения (МКТ) и последовательные шаги сдвига друг относительно друга компонент адсорбционного комплекса, состоящего из молекулы гексана и частицы наполнителя, моделируемой кластером углерода в sp^2-гибридизации со структурой графита

трения. Полная оптимизация пространственного строения атомов, не определяющих микроскопическую координату трения, проводится на каждом шаге. Определяющие микроскопическую координату трения атомы исключены из процесса оптимизации. Микроскопическая сила трения определяется как градиент энергии системы по микроскопической координате трения.

В рамках метода МКТ могут быть рассчитаны микроскопические силовые и энергетические характеристики. Ниже такие данные представлены для адсорбционного комплекса, состоящего из сегмента молекулы органического непредельного полимера (гексана) и поверхности частицы наполнителя, моделируемой кластером углерода в sp^2-гибридизации со структурой графита. Введение микроскопической координаты трения и последовательные шаги сдвига частиц друг относительно друга для обеих систем представлены на рис. 6.

Энергетические и силовые характеристики, полученные в ходе квантово-механического моделирования микроскопического «межмолекулярного» трения молекул гексана друг о друга и трения этих молекул о частицу углеродного графитового наполнителя в адсорбционном комплексе представлены на рис. 7 и 8.

Из приведенных выше данных видно, что сила сдвиговой деформации в системе «полимер – полимер» (в данном случае — гексан) составляет примерно 4 ккал/моль·Å, а для системы «полимер – углеродная частица» — 10–12 ккал/моль·Å. Величина разрушающей силы для индивидуальной полимерной цепи равна 80–100 ккал/моль·Å и в 1,5–2,0 раза меньше для полимерных цепей, находящихся в контакте с поверхностью частицы наполнителя. В то же время максимальная сила отрыва молекулы полимера от поверхности частицы наполнителя при сдвиговой деформации примерно в 3 раза больше, чем в среде «полимер – полимер».

3. Внутреннее микроскопическое трение и сдвиговые деформации в адсорбционных комплексах «полимер – наполнитель»

3.1. Анализ адсорбционной активности поверхности наполнителя

Сравнение энергетических и силовых характеристик микроскопического «межмолекулярного» трения молекул полимера в чистой полимерной матрице и трения молекулы полимера о поверхность частицы наполнителя в адсорбционном комплексе, получаемых в квантово-механическом численном эксперименте, может дать, в частности, полезную информацию о причинах явления усиления (улучшения ряда физико-механических свойств) органических полимеров при их наполнении ультрадисперсным наполнителем.

Расшифровка механизма усиления является предметом многолетних исследований ряда ученых, и до настоящего времени эта проблема не решена. Она особенно актуальна для «конструирования» перспективных резиновых композитов — одного из важнейших многотоннажных шинных материалов. Широко распространенным ультрадисперсным усиливающим наполнителем резин является технический углерод. Экспериментально установлено, что поверхность технического углерода представляет собой разрушенную структуру кристаллической решетки графита. Наличие дефектов кристаллической решетки и режим термообработки приводят к тому, что даже на атомных масштабах практически отсутствует ближний порядок. При дальнейшей термообработке происходит графитизация сажи. С учетом перечисленного авторы построили и рассчитали в квантово-механическом подходе четыре возможные модели различных типов углеродных поверхностей в модели С1 поверхность углерода имела графитовую, sp^3-структуру; в модели С2 углерод находился как в sp^2-, так и в sp^3-гибридизациях, эта поверхность имеет периодическую структуру без дефектов; в модели С3 углерод находится только

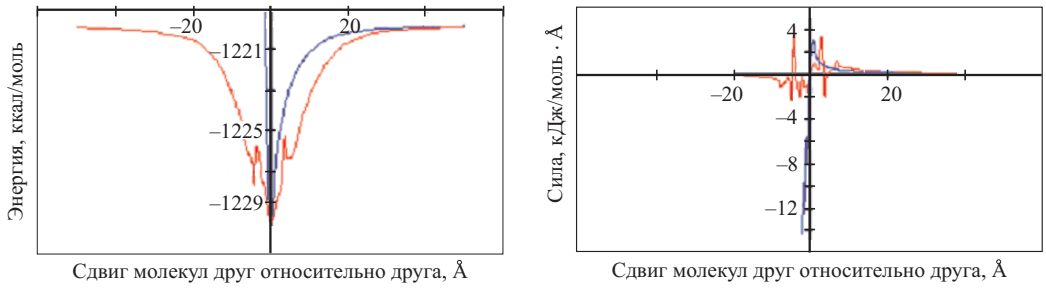


Рис. 7. Энергия (а) и сила (б) микроскопического межмолекулярного трения в системе двух молекул гексана

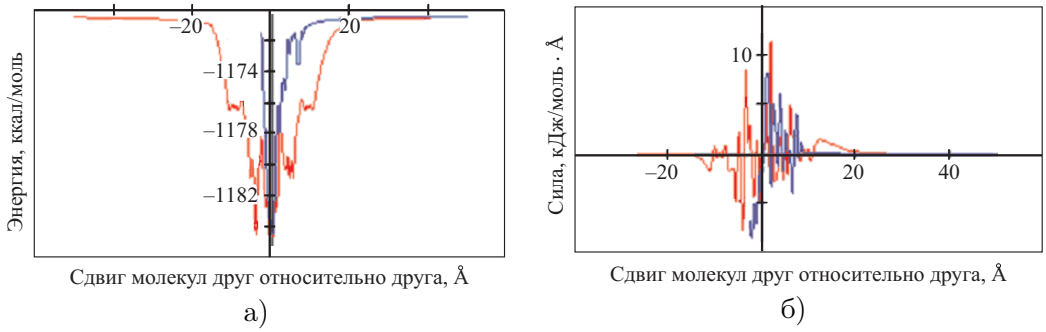


Рис. 8. Энергия (а) и сила (б) микроскопического межмолекулярного трения в адсорбционном комплексе, состоящем из молекулы гексана и частицы наполнителя, моделируемой кластером углерода в *sp2*-гибридизации со структурой графита

в sp^2-гибридизации, как и в графите, однако эта модель имеет дефектную структуру в виде различных «дырок»; модель С4 имеет как sp^2-, так и sp^3-гибридизации и одновременно дефектную структуру в виде различных «дырок» и пятичленных циклов.

Квантово-механическое моделирование позволило провести анализ и сопоставление адсорбционной активности поверхности различных типов технического углерода. Для анализа «активности» описываемых выше углеродных поверхностей была рассчитана адсорбция на них молекул органического полимера H–$(CH_2)_n$–H для $n = 25$. Энтальпии адсорбции в пересчете на одну мономерную единицу –CH_2–, и силы сдвиговой деформации при передвижении сегмента органического полимера вдоль поверхности на 1 Å или, другими словами, силы микроскопического трения полимера об углеродную поверхность представлены на рис. 9 (а и б, соответственно). Из полученных результатов можно сделать вывод, что энтальпия связывания одного мономерного звена –CH_2– уменьшается в ряду С1>С2>С3>С4, т. е. самый энергетически невыгодный контакт регистрируется для системы полимер — графитовая поверхность (С1), а самый энергетически выгодный контакт наблюдается для случая адсорбции полимера на поверхности в sp^2/sp^3-гибридизацией, имеющую дырочные и пятичленные дефекты (С4). Диаграммы сил трения для анализируемых поверхностей подтверждают полученный энергетический результат. Действительно, сила сдвигового трения минимальна для случая «молекулярного трения» сегмента полимерной цепи вдоль строго периодической графитовой поверхности (С1) и максимальна для случая наиболее дефектной поверхности (С4), будучи почти в 2,5 раз больше.

Результаты показывают, что сила сдвигового трения для системы полимер — полимер примерно в 2–3 раза ниже, чем для системы «полимер – наполнитель (углеродная поверхность)». Кроме того, этот параметр увеличивается в ряду С1<С2<С3<С4, будучи минимальным для случая «молекулярного трения» сегмента полимерной цепи вдоль строго периодической графитовой поверхности (С1) и максимальным для случая наиболее дефектной поверхности (С4). Можно утверждать, что энергетически невыгодный контакт имеет система «полимер – графитовая поверхность (С1)», а энергетически выгодный — вариант

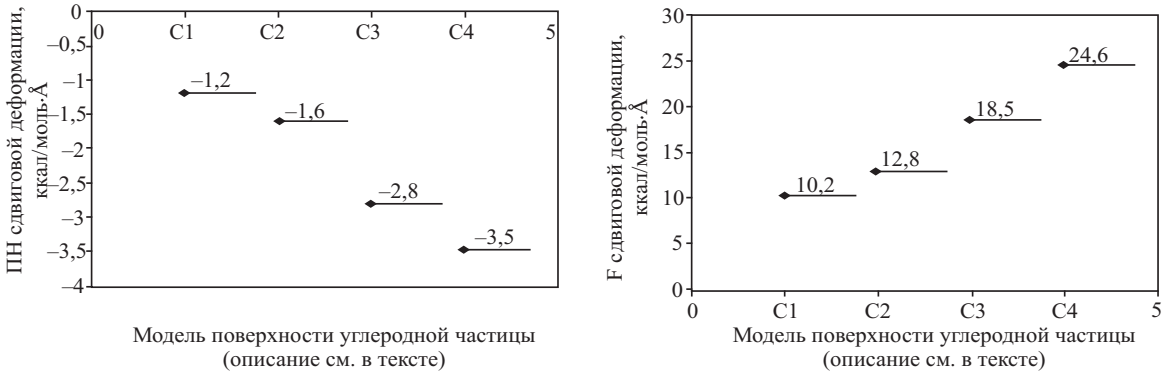


Рис. 9. Энтальпии адсорбции (а) сегмента органического полимера H–$(CH_2)_n$–H для $n = 25$, и сила его сдвиговой деформации (б), при передвижении на 1Å, рассчитанные на одну мономерную единицу –CH_2– для моделей C1, C2, C3, C4 углеродных поверхностей

адсорбции полимера на поверхности в sp^2/sp^3-гибридизацией. Последняя имеет дырочные и пятичленные дефекты (C4). Эти данные позволяют сделать вывод о том, что на поверхности C4 фрагменты цепи полимера иммобилизуются лучше, и, следовательно, углерод в форме C4 будет иметь лучшие усиливающие свойства как активный наполнитель.

Обсуждаемые выше структуры углеродных поверхностей (модели C1–C4) имеют ненасыщенные или оборванные валентности, которые располагаются по границе концевых ароматических циклов, по поверхности дырочных дефектов или на поверхностных углеродных атомах в sp^3-гибридизации. Будучи нетерминированными, эти участки поверхности имеют достаточно высокую энергетику, т. е. повышенную химическую и адсорбционную активность. Эти участки могут быть терминированы в воздушной атмосфере и при отжиге технического углерода атомами водорода или гидроксилами. При этом химическая активность терминированных поверхностей изменяется, однако такая поверхность также является адсорбционно-активной. Аналогично описанному выше методу была рассчитана адсорбция на поверхности каждой терминированной водородом модели сегмента полимера H–$(CH_2)_n$–H для $n = 25$.

Полученные результаты позволили сделать следующий вывод. Энтальпия связывания одного мономерного звена –CH_2– с терминированными водородом углеводородными поверхностями уменьшается в том же ряду, что и для нетерминированных углеродных поверхностей, а именно в ряду: C1–H>C2–H>C3–H>C4–H. Таким образом, наименее энергетически выгодный контакт наблюдается для системы полимер — H-терминированная графитовая поверхность C1–H, а наиболее энергетически выгодный контакт — для случая адсорбции полимера на терминированной водородом поверхности, содержащей дефекты с атомами углерода в sp^2/sp^3-гибридизациях и имеющей дырочные и пятичленные дефекты C4–H.

Рассмотрение диаграммы сил трения для изучаемых поверхностей также подтверждает полученные выводы. Действительно, сила сдвигового микроскопического трения минимальна для случая «молекулярного трения» сегмента полимерной цепи вдоль строго периодической графитовой поверхности (C1–H) и для нетерминированной и терминированной водородом моделей получен один и тот же результат. Сила сдвиговой деформации сегмента полимера вдоль терминированной водорода поверхности также максимальна для случая наиболее дефектной поверхности (C4–H). Сравнение результатов, полученных для нетерминированных и терминированных поверхностей, показывает, что сила микроскопического трения вдоль терминированной поверхности составляет примерно 0,9–0,7 силы микроскопического трения вдоль нетерминированной поверхности.

3.2. Анализ адсорбционной активности полимерных молекул различной химической природы

Проанализируем далее адсорбцию полимерных молекул различной химической природы, а именно: полиэтилена (PE), полипропилена (PP), полиакриловой кислоты (PAA), полиуретана (PU), поливинилацетата (PVA)

(олигомеры CH_3–$(R)_n$–CH_3, где $n = 5$) на поверхности модельных частиц сажи с нетерминированной и терминированной водородом поверхностью. Технический углерод моделировали объемным кластером — с числом атомов 170 и диаметром ∼15Å. Ядро частицы имело строение углерода в sp^3-конфигурации, а поверхность содержала как чисто графитовые, так и алмазоподобные структуры (строение C–sp^2 и C–sp^3, соответственно), т. е. без соблюдения ближнего порядка, и представляла собой аморфный углерод. Для адсорбционных комплексов в квантово-механическом приближении рассчитывали энтальпию связывания и силу сдвиговой деформации при движении фрагмента полимера вдоль поверхности сажи на 1 Å, отнесенные к одной мономерной единице (рис. 10 и 11).

Из полученных данных видно, что энергия и сила адсорбции фрагмента полимера на поверхности аморфной сажи определяется площадью гидрофобного контакта (группами CH_2 и CH_3), а также наличием электроотрицательных атомов (O, N) в структуре полимера. Кроме того, конформация фрагмента полимера, а именно комплиментарность его геометрии на поверхности сажи, также влияет на его адсорбцию. Так, например, энтальпия адсорбции и сила сдвиговой деформации мономера полипропилена ∼ в 1,5 раза выше, чем полиэтилена, что объясняется большей площадью контакта гидрофобных групп у полипропилена. Энтальпия адсорбции и сила сдвиговой деформации мономера полиуретана ∼ в 1,7 раза выше, чем у полиэтилена.

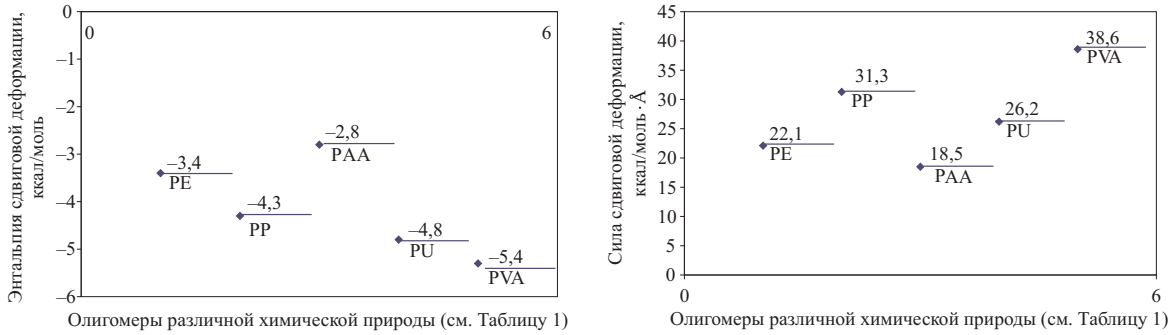
При примерно одинаковой площади контакта наличие электроотрицательных атомов в структуре полиуретана играет здесь решающую роль. Наиболее выгодный контакт фрагмента полимера у поливинилацетата (∼ в 2,0 раза выше, чем в случае полиэтилена), что можно объяснить влиянием сразу двух факторов — площадью гидрофобных контактов и наличием электроотрицательных атомов кислорода. Для полиакриловой кислоты, имеющей электроотрицательные атомы, конформация фрагмента цепи полимера, адсорбированного на поверхности сажи, не оптимальна, о чем свидетельствует довольно низкая энтальпия адсорбции и величина силы сдвиговой деформации ее мономера на поверхности сажи.

Для терминированной водородом поверхности все полученные выше закономерности качественно подобны, однако количественно энтальпия адсорбции и сила сдвиговой деформации ∼ в 0,7 раз ниже.

Рассмотрим далее деформационные характеристики адсорбционных комплексов, содержащих кластерную модель частицы аморфной сажи с терминированной водородом поверхностью с числом атомов 170 и диаметром ∼15 Å и молекулы линейного гибкоцепного полимера: полиэтилена (PE), полибутадиена (PB) и полиизопрена (PI). Модельные олигомеры представляли собой индивидуальные молекулы CH_3–$(R)_n$–CH_3, где $n = 10$. Рассчитывались оптимальные по энергии структуры указанных адсорбционных комплексов, а также их геометрические, энергетические и деформационные характеристики (табл. 1). В табл. 1 приведены также минимальные расстояния между молекулой полимера и частицей сажи R, энтальпия связывания ΔH_{bind}, рассчитанная на одну мономерную единицу полимера, максимальная сила (критическая сила разрыва) одноосного растяжения полимерной цепи $F_{deform\ MAX}$ и максимальная сила микроскопического трения $F_{sift\ MAX}$.

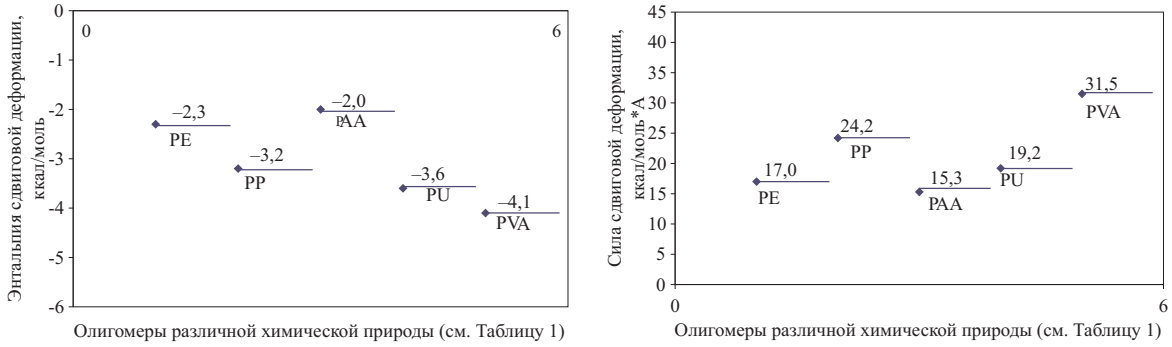
Для каждого модельного адсорбционного комплекса вычисляли две деформационные микроскопические характеристики — зависимость силы деформации полимерной цепи, находящейся в контакте с частицей сажи от величины удлинения (одноосное растяжение полимерной цепи вплоть до разрыва межмолекулярной связи) и силу микроскопического трения (изменение силы сцепления полимерной цепи с поверхностью частицы при перемещении полимерной молекулы вдоль ее поверхности). Соответствующие силовые кривые приведены на рис. 12.

Из полученных данных видно, что качественно кривые растяжения молекул полиэтилена, полибутадиена и изопрена подобны и имеют общую закономерность: первая область на кривых — сила деформации практически постоянна и соответствует малым деформациям — энтропийная область торсионных конформационных изменений цепи полимеров; вторая область — резкое изменение кривой — Гуковская или энтальпийная область, в которой происходит деформация (удлинение) валентных связей, причем максимум на кривой соответствует критической силе разрыва полимерной цепи, после чего наблюдается резкое падение анализируемой зависимости. С количественной точки зрения можно констатировать, что в ряду от полиэтилена к полибутадиену и изопрену удлиняется энтропийная область одноосной деформации и уменьшается критическая сила разрыва цепи. Это свидетельствует о том, что на микроскопическом



а) б)

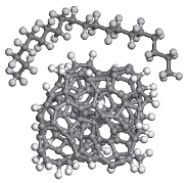
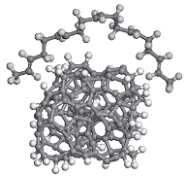
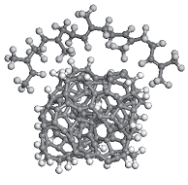
Рис. 10. Энтальпии адсорбции (а) и сила микроскопического межмолекулярного трения (б) сегмента органического полимера CH_3–$(R)_n$–CH_3, $n = 5$, рассчитанные на одну мономерную единицу –R– для модельной частицы сажи с нетерминированной поверхностью



а) б)

Рис. 11. Энтальпии адсорбции (а) и сила микроскопического межмолекулярного трения (б) сегмента органического полимера CH_3–$(R)_n$–CH_3, $n = 5$, рассчитанные на одну мономерную единицу –R– для модельной частицы сажи с терминированной водородом поверхностью

Таблица 1. Модельные адсорбционные комплексы полимерных молекул с частицей сажи, а также рассчитанные в КМ моделировании геометрические, энергетические и деформационные характеристики этих комплексов

Комплекс	Оптимизированная структура комплекса	Мин. расстояние между частицами, R, Å	ΔH_{bind} ккал/моль	$F_{deform\ MAX}$ ккал/моль·Å	F_{sift_MAX} ккал/моль·Å
Полиэтилен – частица сажи		3,2–3,4	−3, 9	120,3	8,3
Полибутадиен – частица сажи		3,0–2,9	−4, 2	114,8	16,1
Полиизопрен – частица сажи		2,6–2,8	−5, 5	103,1	23,9

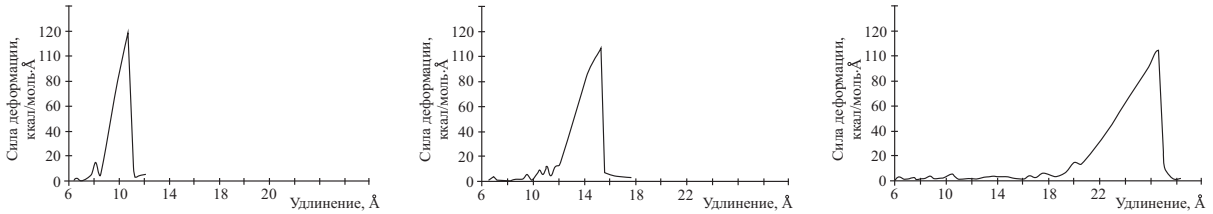


Рис. 12. Кривые зависимости силы деформации от удлинения полимерной цепи находящейся в контакте с частицей сажи для полиэтилена (а), полибутадиена (б) и полиизопрена (в)

уровне в рассматриваемом ряду улучшаются эластические свойства полимерных молекул, которые наиболее ярко выражены у полиизопрена. Это соответствует известным экспериментальным данным.

При анализе сил межмолекулярного трения установлено, что наилучшее сцепление с поверхностью частицы сажи наблюдается в случае разветвленной и гибкой молекулы изопрена, наихудшее — в случае полиэтилена. Таким образом, можно предсказать, что усиливающий эффект более активно будет проявляться в комбинации изопрен – сажа и значительно менее активно — в комбинации полиэтилен – сажа. Эти выводы полностью подтверждаются экспериментом.

3.3. Анализ адсорбционной активности наполнителей различной физико-химической природы

Проанализируем особенности адсорбционных комплексов на основе изопрена и различных кластерных моделей частиц ультрадисперсных наполнителей: технического углерода (аморфная черная сажа), ультрадисперсного аморфного силиката (белая сажа), фуллереновых частиц (модель C60), углеродных трубках (модель C200). Частица аморфного углерода была сконструирована и оптимизирована на квантово-механическом уровне и содержала 170 атомов ($\sim$ 15 Å в диаметре), а ее поверхность была частично терминирована водородом. Частица ультрадисперсного аморфного силиката содержала 220 атомов с основным массивом связей Si–O–Si, ее размеры составляли $\sim 22\times14$, а поверхность была полностью терминирована гидроксилами. Фуллерен был представлен частицей C60 диаметром $\sim$ 7 Å, содержащей 60 атомов углерода. Частица углеродной нанотрубки C200 содержала 200 атомов и имела длину и диаметр $\sim$ 8 Å. Поверхность последних двух частиц была нетерминированой и имела ароматичную природу с углеродом в sp^3-гибридизации. Фрагмент цепи каучука в КМ моделировании был представлен олигомером CH_3–(CH_2–$C(CH_3)$=CH–$CH_2)_n$–CH_3, где $n = 10$.

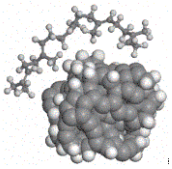
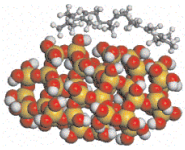
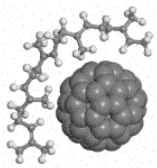
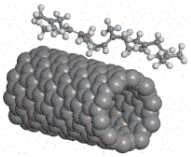
В табл. 2 приведены оптимизированные в квантово механическом приближении структуры соответствующих адсорбционных комплексов, а также некоторые геометрические, энергетические и механические характеристики этих комплексов, а именно, минимальное расстояние между каучуковым олигомером и частицей наполнителя, энтальпия связывания, рассчитанная на одну мономерную единицу, а также максимальная сила микроскопического трения $F_{\text{сдв. max}}$, рассчитанная при сдвиге полимера на 1 Å вдоль поверхности наполнителя.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Энтальпия связывания и сила сдвигового трения определяются, в основном, гидрофобными контактами между молекулами, а также конформационным сходством взаимодействующих поверхностей. Наилучшее сцепление фрагментов цепей полимерных (полиизопреновых) молекул с поверхностью наполнителя (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) обнаружено для комплекса «полиизопрен – силикат», несколько худшее — «полиизопрен – сажа». Такие наполнители, как фуллерен и углеродные трубки, показывают практически близкие значения еще более слабого межмолекулярного сцепления (для последних сцепление несколько выше).

4. Вычисление потенциалов межмолекулярного взаимодействия в адсорбционных комплексах «полимер — наполнитель»

Адекватность вычисляемых в рамках компьютерного моделирования из первых принципов микромеханических свойств композитов с полимерной матрицей и наноразмер-

Таблица 2. Модельные адсорбционные комплексы, состоящие из изопренового олигомера и ультрадисперсных наполнителей различной природы, их геометрические, энергетические и механические характеристики, рассчитанные в квантово механическом приближении

Адсорбционный комплекс	Оптимизированная структура комплекса	Мин. расстояние между частицами, R, Å	$\Delta H_{связ.}$, ккал/моль	$F_{сдв.\ max}$, ккал/моль ∗Å
Полиизопрен- Н-терм. углеродная частица		2,6–2,8	−5, 5	23,9
Полиизопрен-ОН-терм. частица силиката		2,2–2,4	−8, 1	31,7
Полиизопрен-фуллерен С60		3,0	−3, 2	15,4
Полиизопрен-углеродная трубка С200		2,8	−3, 8	18,1

ным наполнителем, прежде всего, определяется качеством используемых межмолекулярных потенциалов, определяемых балансом сил притяжения и отталкивания атомов. С другой стороны, важна идентификация так называемых переносимых (универсальных) потенциалов, т. е. потенциалов, параметры которых одинаковы для идентичных функциональных групп разных молекул. В большинстве работ потенциалы межмолекулярного взаимодействия определяются эмпирическим путем по экспериментальным данным, однако квантово-механическим методом возможна оценка потенциалов межмолекулярного взаимодействия в ходе прямого численного эксперимента.

Для вычисления потенциалов межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном комплексе полимер – наполнитель необходимо рассчитать силы притяжения сегментов (атомов) полимерной молекулы f к поверхности частицы наполнителя в зависимости от расстояния до этой поверхности r. Исходя из квантово-механического расчета, между поверхностью частиц и атомами полимерной компоненты вводится потенциал парного взаимодействия.

Для моделирования свойств пограничного (межфазного) слоя в среде полимер – наполнитель с учётом дальнодействующего взаимодействия атомов компонентов данного адсорбционного комплекса предпочтительным представляется аналитическое представление потенциала взаимодействия, применимое при любых расстояниях между атомами полимерной молекулы и поверхности наполнителя. Аналитическое выражение может быть получено путём интерполяции численных значений энергии, полученных из квантово-механических расчётов. Вид функции $\varphi(r)$, используемой для такой интерполяции, должен удовлетворять следующему условию: производная функции $\varphi(r)$ должна иметь простое аналитическое выражение, чтобы обеспечить эффективное вычисление межатомных сил. Конкретный вид функции $\varphi(r)$ зависит от рассматриваемого адсорбционного комплекса.

Как известно, межмолекулярные взаимодействия можно интерпретировать как взаимодействие электрически нейтральных молекул или атомов. Они зависят, прежде всего,

от расстояния между молекулами или атомами r и, как правило, описываются потенциальной энергией взаимодействия Ur. Межмолекулярные взаимодействия складываются из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания.

Между атомами или молекулами с насыщенными химическими связями (т. е. не имеющими неспаренных электронов в электронной оболочке) возникает взаимодействие — притяжение на больших, по сравнению с размерами частиц, расстояниях и отталкивание на малых. Эти силы межмолекулярного взаимодействия, называемые ван-дер-ваальсовыми, не обладают способностью к насыщению и значительно слабее химических сил; энергия вандер-ваальсовых межмолекулярных сил на порядок меньше энергии химических сил.

Молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом p_E, на больших, по сравнению с размером частиц, расстояниях притягиваются вследствие взаимодействия диполей. Потенциал этих сил притяжения определяется уравнением

$$\varphi_{\text{ор}}(r) = -\frac{2p_E^4}{3kTr^6}.$$

Эти дипольные ориентационные силы (силы Кеэзома) не обладают свойством аддитивности.

Молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, индуцируют в окружающих их молекулах дополнительный дипольный момент, величина которого пропорциональна поляризуемости молекул β. В связи с этим появляются дополнительные силы притяжения, потенциал которых определяется уравнением

$$\varphi_{\text{ин}}(r) = -\frac{2\beta p_E^2}{r^6}.$$

Эти индукционные силы (силы Дебая) так же, как и силы Кеэзома, не обладают свойством аддитивности.

Молекулы многих веществ не имеют дипольных моментов, однако силы притяжения между ними есть. Согласно квантовой механике, электроны в атомах и молекулах находятся в непрерывном движении, даже когда частица находится в основном состоянии. В результате такого «нулевого движения» атомы и молекулы обладают быстро меняющимися дипольными моментами. Электрическое поле такого мгновенного диполя одной какой-либо частицы индуцирует дипольный момент в окружающих частицах. В результате этот эффект приводит к возникновению специфических сил притяжения, потенциал которых определяется следующим образом:

$$\varphi_{\text{дис}}(r) = -\frac{3\beta^2 I}{4r^6}.$$

Здесь β — поляризуемость, I — потенциал ионизации частицы. Эти силы — дисперсионные (или лондоновские) — обладают свойством аддитивности. Такое притяжение между молекулами играет существенную роль даже в том случае, когда молекулы обладают постоянным дипольным моментом.

Таким образом, в общем случае потенциал сил притяжения между молекулами

$$\varphi_{np}(r) = -\frac{2p_E^4}{3kTr^6} - \frac{2\beta p_E^2}{r^6} - \frac{3\beta^2 I}{4r^6} = -\frac{a_1}{r^6}.$$

Помимо сил притяжения, между атомами или молекулами с насыщенными химическими связями на малых, по сравнению с размером частиц, расстояниях действуют силы отталкивания, которые возникают при перекрытии электронных оболочек взаимодействующих частиц. Потенциал силы отталкивания

$$\phi(r) = A\exp(-\frac{r}{\rho}).$$

где A и ρ — постоянные.

Как правило, вместо этого выражения для потенциала сил отталкивания обычно берут приближенное

$$\phi(r) = +\frac{b_1}{r^n}.$$

Здесь b_1 и n — постоянные, а при приближенных вычислениях n полагают равным 12. Таким образом, потенциал межмолекулярных сил взаимодействия, описываемый уравнением

$$\varphi(r) = \varphi_{np}(r) + \phi(r) = -\frac{a_1}{r^6} + \frac{b_1}{r^n},$$

которое носит название потенциала Леннарда-Джонса.

Как известно из литературы, потенциал Леннарда-Джонса является одним из наиболее простых потенциалов, поскольку позволяет учитывать лишь наиболее общие свойства межатомного взаимодействия — отталкивание при сближении частиц, притяжение при их удалении и практическое отсутствие взаимодействия на больших расстояниях. Несмотря на это, данный потенциал весьма точно

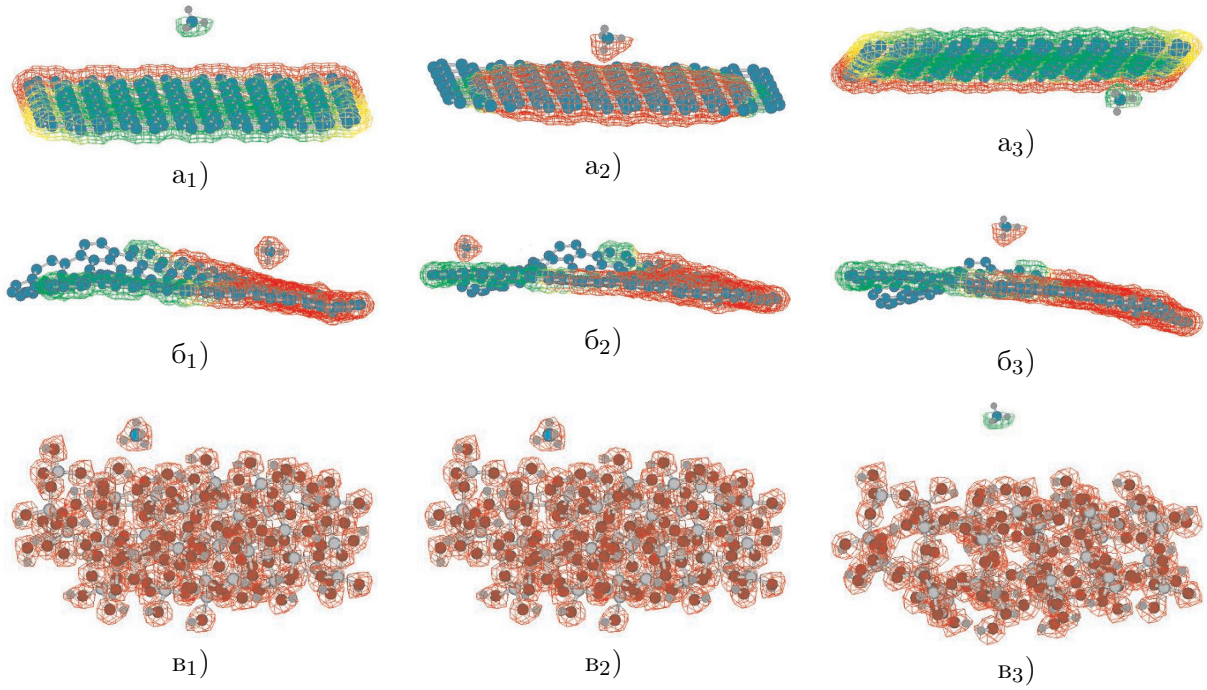


Рис. 13. Потенциалы взаимодействия молекулы CH_4 с поверхностью модельных частиц: а) частица углерода с идеальной графитовой структурой, б) частица аморфного углерода, в) частица силиката (подробности см рис. 15)

описывает ряд свойств веществ (прежде всего, деформационных), а также силы ван-дерваальсового взаимодействия, играющие важную роль в твердых телах. К несомненному достоинству потенциала Леннарда-Джонса относится также его вычислительная простота.

Потенциал Леннарда-Джонса как аппроксимирующая функция был использован в нижеприведенных расчетах профилей потенциалов взаимодействия модельной мономерной частицы органического полимера (метана) вблизи активной поверхности модельных частиц наполнителей (углерод с различной степенью дефектности поверхности и аморфный силикат). Размеры кластеров углерода составляли ~24×16 Å (168 атомов). Первый из этих кластеров представлял собой идеальную графитовую структуру, второй — аморфный нетерминированный углерод с sp^2/sp^3-структурой углеродного каркаса и различными видами дырочной дефектности. Частица аморфного силиката содержала 48 кремний-кислородных тетраэдров (222 атома), имела размер ~24×10 Å, а ее поверхность была терминирована гидроксилами.

Для каждого из исследуемых адсорбционных комплексов была построена сетка положений пробной молекулы CH_4 над поверхностью частиц наполнителя так, что она накрывала всю поверхность частицы и поднималась над ней на 8 Å. Для углеродных поверхностей сетка состояла из 96×5 точек, а для силикатной поверхности сетка состояла из 60×5 точек. Молекула CH_4 перемещалась вдоль поверхности частицы наполнителя по этой сетке в приближении координаты сдвиговой деформации. При этом в каждой точке рассчитывалась полная потенциальная энергия системы и сила сдвиговой деформации как производная энергии по координате смещения. Таким образом, для каждой модельной поверхности был получен набор значений $U(r)$ и $F(r)$, а именно, зависимостей энергии межмолекулярного взаимодействия и сил взаимодействия от набора положений r «пробной молекулы» CH_4 над поверхностью. Полученные силы $F(r)$ взаимодействия в каждой точке r связаны с парными потенциалами взаимодействия частиц $\varphi(r)$ следующим образом: $F(r) = -\varphi'(r)$. Совокупность рассчитанных величин $U(r)$ и $F(r)$ использовалась в качестве исходных данных для оптимизации параметров функции $\varphi'(r)$ методом Гаусса-Ньютона.

Графическое представление изменения величины потенциалов взаимодействия CH_4 частицы с различными модельными поверхностями показано на рис. 13 (Данные представ-

лены для нескольких точек (r), для наглядности числовые значения заменены цветовым эквивалентом).

В табл. 3 в качестве примера представлены числовые значения энергий и потенциалов взаимодействия молекулы CH_4 при ее перемещении вдоль поверхности кластера C168 по одному направлению сдвига.

Совокупность подобных численных результатов (табл. 3) может быть непосредственно использована для подбора параметров молекулярно-динамического моделирования и моделирования с использованием конечных элементов для более корректного учета химического состава и строения компонентов гетерогенной композитной среды «полимерная матрица – частицы активного наполнителя» при расчетах ее напряженно-деформированного состояния.

Заключение

Вычислительные компьютерные технологии, основанные на параллельных алгоритмах расчетов на суперкомпьютере и базирующиеся на таком классическом подходе молекулярного моделирования, как квантовая механика, позволяют из первых принципов изучать микроскопические свойства адсорбционных комплексов гетерогенных вязкоупругих сред. По количеству моделируемых атомов и молекул выбранные представительные объемы среды могут рассматриваться как микрокластеры реальных композитных структур.

Ввиду ограничения объема публикаций приведенные в работе данные не охватывают всего многообразия задач, решаемых в рамках квантово-механического моделирования, однако можно отметить ряд ключевых, на наш взгляд, результатов, позволяющих прояснить возможные физико-химические механизмы природы усиления дисперсно-наполненных наночастицами полимерных композитов. В частности, установлено, что энтальпия связывания и сила сдвигового трения определяются, в основном, гидрофобными контактами между молекулами, а также конформационным сходством взаимодействующих поверхностей. Наилучшее сцепление фрагментов цепей полимерных молекул с поверхностью наполнителя (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) была обнаружена для случая полиизопрен-силикат. Несколько ниже этот показатель для комплекса полиизопрен – сажа. Такие наполнителя, как фуллерен и углеродные трубки обнаруживают более слабое и практически одинаковое межмолекулярное сцепление. Однако в случае углеродных трубок сцепление несколько лучше, чем для фуллеренов.

Показано, что наилучшее сцепление с поверхностью технического углерода (сажи) обеспечивают молекулы полиизопрена (типичного эластомера), а наихудшее — молекулы полиэтилена (типичного термопласта). Вследствие этого можно утверждать, что эффект усиления должен наблюдаться в большей степени в среде «полиизопрен-сажа», чем в среде «полиэтилен-сажа». Оцененные в ходе виртуального эксперимента силы молекулярного трения (сцепления) для ряда полимеров также подтверждают большую эффективность технического углерода, как усиливающего наполнителя для изопреновых эластомеров (основного компонента шинных резин).

В целом, на основании представленных результатов можно констатировать, что молекулярное вычислительное моделирование является мощным современным методом виртуального анализа тонких структурных, энергетических и микромеханических особенностей и поведения при деформировании адсорбционных комплексов композитных сред нано- и мезоразмеров.

Литература

1. *Яновский Ю. Г., Образцов И. Ф.* Некоторые теоретические и численные подходы к описанию физико-механических свойств полимерных композитов (англ.) // Труды Международной конференции: Современные композиты 93. TMC-АИМЕ, Варрендейл, США, 1993. С. 253–258.
2. *Yanovsky Yu. G., Obraztsov I. F.* Nanometer-Scale Conception of Computer Modeling of Polymer Composites: Micro- and Macromechanical Properties and Behavior Proc. of the First Int. Conf. on Composite Science and TechXnology, Ed. S.Adali and V.E.Verijenko. University of Natal. Durban. South Africa. 1996. P. 631–636.
3. *Yanovsky Yu. G., Obraztsov I. F.* Computer Modeling of Polymer Composites: Micro- and Macromechanical Properties and Behavior Fundamentals and Applications, ed. D.R.J.Owen, E.Onate & E.Hinton, Publishers of Inter. Center for Numerical Methods in Engineering (CIMNE), Barcelona, Spain. 1997. Vol. 2. P. 1256–1259.
4. *Яновский Ю. Г., Басистов Ю. А., Згаевский В. Э., Карнет Ю. Н.* Иерархические модели

Таблица 3. Энергии и потенциалы взаимодействия для одного из адсорбционных комплексов — молекула CH_4 перемещается вдоль поверхности кластера C168 (см. рис. 16а) по одному направлению сдвига

Сдвиг r, Å	$U(r)$ (энергия взаимод-я), кДж/моль	$F(r)$ (потенц. взаимод-я), кДж/моль·Å	Сдвиг r, Å	$U(r)$ (энергия взаимод-я), кДж/моль	$F(r)$ (потенц. взаимод-я), кДж/моль·Å	Сдвиг r, Å	$U(r)$ (энергия взаимод-я), кДж/моль	$F(r)$ (потенц. взаимод-я), кДж/моль·Å
−32	−0,732	−2,38144	−9	4,682316	15,23313	14	5,0067	16,28846
−31,5	0,876	2,84992	−8,5	−4,43752	−14,4367	14,5	0,76164	2,477869
−31	−0,468	−1,52256	−8	5,0067	16,28846	15	1,639368	5,333411
−30,5	1,044	3,39648	−7,5	0,76164	2,477869	15,5	−5,19931	−16,9151
−30	−0,768	−2,49856	−7	2,839368	9,237411	16	−2,87826	−9,36394
−29,5	1,02	3,3184	−6,5	−5,19931	−16,9151	16,5	4,226664	13,75075
−29	−0,384	−1,24928	−6	−1,25392	−4,07941	17	−1,25392	−4,07941
−28,5	1,26	4,0992	−5,5	−4,43752	−14,4367	17,5	−4,43752	−14,4367
−28	−1,236	−4,02112	−5	5,0067	16,28846	18	−1,09441	−3,56049
−27,5	1,08	3,5136	−4,5	0,76164	2,477869	18,5	−4,43752	−14,4367
−27	−1,008	−3,27936	−4	1,639368	5,333411	19	5,0067	16,28846
−26,5	−0,0408	−0,13274	−3,5	−5,19931	−16,9151	19,5	0,76164	2,477869
−26	1,092	3,55264	−3	−4,43752	−14,4367	20	0,439368	1,429411
−25,5	−1,09441	−3,56049	−2,5	5,0067	16,28846	20,5	4,682316	15,23313
−25	−0,04944	−0,16085	−2	0,76164	2,477869	21	−2,56164	−8,33387
−24,5	−1,00316	−3,26363	−1,5	1,639368	5,333411	21,5	5,0067	16,28846
−24	2,814768	9,157379	−1	−5,19931	−16,9151	22	−2,81876	−9,17036
−23,5	−2,87826	−9,36394	−0,5	−2,87826	−9,36394	22,5	−1,25392	−4,07941
−23	1,826664	5,942747	0	1,226664	3,990747	23	1,826664	5,942747
−22,5	−1,25392	−4,07941	0,5	−1,25392	−4,07941	23,5	−2,87826	−9,36394
−22	−2,81876	−9,17036	1	−2,21876	−7,21836	24	2,814768	9,157379
−21,5	5,0067	16,28846	1,5	5,0067	16,28846	24,5	−1,00316	−3,26363
−21	−2,56164	−8,33387	2	0,76164	2,477869	25	0,649441	2,112849
−20,5	4,682316	15,23313	2,5	4,682316	15,23313	25,5	−1,09441	−3,56049
−20	−1,0897	−3,54514	3	−4,43752	−14,4367	26	1,092	3,55264
−19,5	−1,00316	−3,26363	3,5	5,0067	16,28846	26,5	0,0408	0,132736
−19	3,414768	11,10938	4	0,76164	2,477869	27	−1,008	−3,27936
−18,5	−2,87826	−9,36394	4,5	2,239368	7,285411	27,5	1,08	3,5136
−18	4,226664	13,75075	5	−5,19931	−16,9151	28	−1,236	−4,02112
−17,5	−1,25392	−4,07941	5,5	−1,25392	−4,07941	28,5	1,26	4,0992
−17	−4,43752	−14,4367	6	−4,43752	−14,4367	29	−0,384	−1,24928
−16,5	5,0067	16,28846	6,5	5,0067	16,28846	29,5	1,02	3,3184
−16	0,76164	2,477869	7	0,76164	2,477869	30	−0,768	−2,49856
−15,5	2,239368	7,285411	7,5	1,039368	3,381411	30,5	0,804	2,61568
−15	−5,19931	−16,9151	8	−5,19931	−16,9151	31	−0,468	−1,52256
−14,5	0,731028	2,378278	8,5	4,331028	14,09028	31,5	0,876	2,84992
−14	−1,75884	−5,72209	9	−1,75884	−5,72209	32	−0,732	−2,38144
−13,5	4,694412	15,27249	9,5	−4,69441	−15,2725	32,5	5,0067	16,28846
−13	−4,00316	−13,0236	10	−4,43752	−14,4367	33	0,76164	2,477869
−12,5	−1,01477	−3,30138	10,5	5,0067	16,28846	33,5	1,639368	5,333411
−12	−4,67826	−15,2199	11	0,76164	2,477869	34	−5,19931	−16,9151
−11,5	4,226664	13,75075	11,5	2,239368	7,285411	34,5	1,226664	−9,36394
−11	−4,25392	−13,8394	12	−5,19931	−16,9151	35	−1,25392	13,75075
−10,5	−4,61876	−15,0264	12,5	−2,21876	−7,21836	35,5	−2,21876	−4,07941
−10	5,0067	16,28846	13	5,0067	16,28846	36	5,0067	−14,4367
−9,5	0,76164	2,477869	13,5	−4,43752	−14,4367	36,5	0,76164	−3,56049

в механике гетерогенных сред // Физическая мезомеханика. 1999. Т. 2. № 3. С. 23-45.

5. *Образцов И. Ф., Яновский Ю. Г.* Роль иерархического адаптивного подхода в механике гетерогенных сред // Известия АН. Механика твердого тела. 1999. № 6. С. 95-117.
6. *Яновский Ю. Г., Згаевский В. Э.* Иерархическое моделирование механического поведения и свойств гетерогенных сред // Физическая мезомеханика. 2001. Т. 4. № 3. С. 63-71.
7. *Yanovsky Yu. G., Zgaevskii V. E., Vlasov A. N., Karnet Yu. N.* Composite heterostructures and numerical approaches to modeling the mechanical properties of theirs. Proc. Fifth World Congress on Computational Mechanics, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2002, session RS 107.5.
8. *Бабешко В. А., Лурье С. А., Яновский Ю. Г., Белов П. А.* Масштабные эффекты (multyscale-effects) в моделях механики сплошных сред // Механика композиционных материалов и конструкций. 2002. Т. 8. № 1. С. 71–82.
9. *Yanovsky Yu. G., Zgaevskii V. E.* Mechanical properties of high elastic polymer matrix composites filled with rigid particles: Nanoscale consideration of the interfacial problem. Composite Interfaces. 2004. Vol. 11. No. 3. P. 245–261.
10. *Yanovsky Yu. G.* Multiscale Modeling of Polymer Composite Properties. Proc. of the Sixth World Congr. on Computational Mechanics, Tsinghua University Press and Springer, Beijing, China, Eds. Z. Yao, M. Yuan, W. Zhong. 2004. P. 758–762.
11. *Образцов И. Ф., Лурье С. А., Яновский Ю. Г. и др.* Основы теории межфазного слоя // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 4. С. 596–612.
12. *Yanovsky Yu. G.* Multiscale Modeling of Polymer Composite Properties // Int. J. for Multiscale Computational Engineering. 2005. Vol. 3. No. 2. P. 10–37.
13. *Яновский Ю. Г., Никитина Е. А., Карнет Ю. Н., Валиев Х. Х., Лущекина С. А.* Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем // Структура и микромеханические свойства. Физическая мезомеханика. Томск. 2005. Т. 8. № 5. С. 61–76.
14. *Yanovsky Yu. G.* Computer-aided design of structure and model of mechanical properties of polymer composites. Nanotechnological approximation // Proc. of Int. Conf. on Computational and Experimental Engineering and Sciences. India, Madras. 2005. P. 171–182.
15. *Яновский Ю. Г., Никитина Е. А., Теплухин А. В., Басистов Ю. А., Филипенков П. А., Карнет Ю. Н.* Новые компьютерные технологии для моделирования структуры и микромеханических свойств гетерогенных вязкоупругих полимерных сред // Физическая Мезомеханика. 2003. Т. 6. № 4. С. 129–142.
16. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semi-empirical methods. I — Methods. II — Applications // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. No. 2. P. 209–264.

Статья поступила 25 февраля 2006 г.
Институт прикладной механики РАН, г. Москва
© Яновский Ю. Г., Никитина Е. А., 2006