

На правах рукописи

Данилов Сергей Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск – 2013

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета.

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, доцент **Фофанов А.Д.**
Петрозаводский государственный университет

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук **Сидоров Н.В.**
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Кольского научного центра Российской академии наук

кандидат физико-математических наук **Авдюхина В.М.**
Московский государственный университет

Ведущая организация

Новосибирский государственный университет

Защита состоится **«22» ноября 2013 г.** в **10:00** на заседании диссертационного совета **Д212.190.06** в Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, д.33, ПетрГУ, физико-технический факультет, ауд. **221**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Петрозаводского государственного университета

Автореферат разослан: «18» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность тематики

В последние годы в физике конденсированного состояния наибольшую популярность приобретают исследования объектов нанометрового масштаба. Такие материалы обладают рядом уникальных свойств, главным образом определяющих их применение в высокотехнологических областях электротехники, приборостроения, различного рода промышленности и т.д.

Свойства синтезируемых материалов, главным образом, определяются особенностями их структуры. Наличие примесей, а также различного рода дефектов сказывается на изменении структуры, и, соответственно, на физико-химических свойствах данных материалов. В этой связи развитие методов структурной диагностики наноматериалов является весьма актуальной и важной задачей, включенной в перечень Критических технологий РФ.

Особый интерес у исследователей вызывают углеродные материалы, как природные, так и искусственно синтезированные. Разные аллотропные формы углерода [1] обладают индивидуальными, зачастую совершенно противоположными свойствами, определяемыми структурными особенностями конкретной модификации.

Открытие новых аллотропных форм углерода в некристаллическом состоянии, таких как фуллерены, нанотрубки и т.д., стимулировало интенсивный рост исследований в данном направлении [2]. В настоящее время развито достаточно много эффективных методов исследований материалов в некристаллическом состоянии, таких как электронная микроскопия, спектроскопия, дифракция электронов, нейтронов, комбинационное рассеяние и т.д. Однако наиболее важным методом является метод рентгеновской дифракции [3], который, являясь прямым методом исследования, позволяет получить интегральные параметры углеродных материалов без чего невозможно их практическое применение.

Изучение углеродных материалов в некристаллическом состоянии, их идентификация и определение их геометрических характеристик в экспериментальных образцах дифракционными методами исследования является весьма сложной задачей. Одна из главных причин заключается в большом разнообразии типов связей атомов углерода и его аллотропных модификаций. Ко всему прочему, в результате исследований получается рентгеноаморфная картина рассеяния, расшифровка которой классическими методами кристаллографии невозможна.

Один из подходов к решению данной задачи лежит в области компьютерного моделирования атомной структуры. Он заключается в построении моделей различных углеродных материалов и расчете соответствующих теоретических дифракционных картин рассеяния для их сравнения с экспериментом. Критерием достоверности полученных моделей

должно быть минимальное расхождение S-взвешенных интерференционных кривых $H(S)$, полученных для экспериментальных образцов из распределения интенсивности (где S -модуль дифракционного вектора), и, соответствующих им $H(S)$ модельных объектов.

Однако на данный момент времени дифракционные исследования в области компьютерного моделирования углеродных материалов, в особенности, углеродных нанотрубок, носят фрагментарный, несистематичный характер. А все имеющееся программное обеспечение для организации компьютерного эксперимента не удовлетворяет все возрастающим потребностям исследователей.

Результаты соответствующих модельных и экспериментальных исследований структуры углеродных материалов методами рентгенографии вносят существенный вклад в совершенствование методов изучения, прогнозирования свойств, синтеза новых материалов, а также внедрения их в различные области промышленности, что и определяет актуальность данной работы.

Целью работы являлось развитие методов компьютерного моделирования и рентгеноструктурного анализа при исследованиях некристаллических и аморфных материалов, применительно к исследованиям углеродных нанотрубок (УНТ); выявление идентификационных признаков на кривых распределения $H(S)$ нанотрубок различных конфигураций, а также разработка на их основе методики анализа экспериментальных картин рассеяния рентгеновских лучей УНТ.

В рамках указанной цели решались следующие задачи:

1. разработка алгоритмов и написание на их основе соответствующих компьютерных программ для построения атомных конфигураций нанотрубок и расчета теоретических дифракционных картин рассеяния;
2. построение атомных конфигураций нанотрубок различных геометрических характеристик и расчет соответствующих дифракционных картин;
3. сопоставление и анализ рассчитанных модельных интерференционных кривых, и выявление на них характерных особенностей, присущих нанотрубкам определенных конфигураций;
4. построение атомных моделей углеродных материалов, образованных из графитовых сеток различных конфигураций и расчет соответствующих дифракционных картин;
5. выявление признаков, позволяющих идентифицировать нанотрубки в образце углеродного материала, а также определение границ применимости рентгенодифракционного анализа при исследовании углеродных нанотрубок;

6. рентгенографические исследования образцов углеродных материалов, содержащих нанотрубки различных конфигураций.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- разработаны алгоритмы построения атомных моделей УНТ любых допустимых геометрией конфигураций (по типу, радиусу, степени хиральности, числу слоев и т.д.); реализован алгоритм построения атомных моделей сростков УНТ по принципу плотнейшей гексагональной упаковки;

- реализован алгоритм быстрого расчета теоретических дифракционных картин рассеяния, в основе которого лежит модифицированная формула Дебая, для систем, содержащих большое (сотни тысяч и более) число атомов;

- установлено, что при дифракционных исследованиях однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) по интенсивности и ширине максимумов можно оценить радиус нанотрубки, длину (только для ахиральных ОУНТ); изменение остальных характеристик ОУНТ (длины в случае хиральных трубок, степени хиральности, закрытости ОУНТ с торцов) не может быть обнаружено на кривых $H(S)$;

- обнаружено, что на кривых распределения интерференционной функции рассеяния ОУНТ наблюдаются осцилляции, в то время как на $H(S)$ графена таких осцилляций нет; с ростом радиуса ОУНТ частота осцилляций увеличивается;

- установлено, что при дифракционных исследованиях многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) по интенсивности и ширине максимумов можно оценить радиус нанотрубки, длину (только для ахиральных МУНТ), число слоев; по расщеплению и смещению максимумов можно определить хиральность МУНТ (только для ахиральных трубок); изменение остальных характеристик МУНТ (длины, степени хиральности в случае хиральных трубок, изменямости межслоевого расстояния) не может быть обнаружено на кривых $H(S)$;

- обнаружено, что на кривых распределения интерференционной функции рассеяния МУНТ типа «русская матрешка» наблюдаются осцилляции в областях отражений графита типа (001), в то время как на $H(S)$ МУНТ типа «свиток» таких осцилляций нет; с ростом радиуса внутреннего слоя МУНТ частота осцилляций увеличивается;

- показано, что при построении моделей турбостратного графита исчезают отражения (hkl) , остаются (001), $(hk0)$, $(0k0)$, что приводит к сходству кривых $H(S)$ для такого графита и МУНТ и, как следствие, трудностям их идентификации при рентгенографических исследованиях;

Научно-практическая значимость работы

На основе разработанных алгоритмов, позволяющих выполнить построение атомных конфигураций УНТ любых допустимых геометрией конфигураций, а также произвести расчет соответствующих модельных дифракционных картин рассеяния, создано соответствующее прикладное

программное обеспечение. Сопоставление модельных и экспериментальных интерференционных функций позволяет выполнить подбор модели УНТ, соответствующей исследуемому образцу. Знание структуры необходимо для расчета всех физико-химических свойств изучаемых объектов.

В результате проведенного анализа выявлено, что на получаемых интерференционных кривых $H(S)$ идентифицируется изменение таких характеристик УНТ, как тип нанотрубки, радиус, число слоев, степень хиральности (для ахиральных МУНТ), длина (для ахиральных трубок). Показано, что такие характеристики как длина УНТ (для хиральных трубок), степень хиральности (для ОУНТ и хиральных МУНТ) либо не оказывают, либо имеют несущественное влияние на распределение и характер (ширину, интенсивность, расщепление) максимумов на $H(S)$. Данная информация позволяет на основании некоторой первоначально выбранной модели и соответствующей ей дифракционной картины производить быстрый подбор модельной нанотрубки, интерференционная функция $H(S)$ которой соответствует рентгенограмме исследуемого образца.

Положения, выносимые на защиту:

1. методики построения атомных конфигураций УНТ различных характеристик;
2. атомные конфигурации моделей УНТ и рассчитанные для них теоретические дифракционные картины;
3. особенности максимумов (положения, ширина, интенсивность и т.д.) на рассчитанных кривых интерференционных функций $H(S)$, характеризующие влияние параметров УНТ (тип, длина, хиральность и т.д.);
4. сопоставление интерференционных функций УНТ и углеродных материалов, содержащих графитовые сетки;
5. результаты рентгенографических исследований образцов углеродных материалов, содержащих нанотрубки;

Апробация работы

Все основные результаты и выводы, изложенные в диссертации, докладывались на научных семинарах кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, на XV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010), на 11-ой международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности" (Санкт-Петербург, 2011), на XVII международном совещании по Кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011), на 8-ой Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (РСНЭ НБИК-2011, Москва), на XLVI

Школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния. ФКС – 2012 (Санкт-Петербург, 2012), на международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'12, Санкт-Петербург), а также представлены в научном отчете по выполнению Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (№ П801 от 24 мая 2010 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано три статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, тезисы/доклады на семи международных и всероссийских конференциях и семинарах, получены свидетельства о государственной регистрации трех компьютерных программ, а также выполнено (в соавторстве) написание научного отчета по проведению научно-исследовательских работ в рамках выполнения федеральной целевой программы. Полный список опубликованных работ приводится в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в работу является определяющим.

Структура и объем работы

Содержание работы изложено на **188** страницах, включающих **157** страниц основного текста, **88** рисунков, **7** таблиц. Текст состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы, содержащего **119** наименований.

Основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения.

Во введении рассматривается актуальность тематики, формулируются и обосновываются цели и задачи работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приводится краткое содержание работы.

Первая глава является обзором ряда литературных данных, имеющих по тематике работы в настоящее время. Она состоит из двух параграфов.

В §1.1 представлены основные сведения о различных аллотропных модификациях углерода, особенностях их строения.

§1.2 содержит в себе следующие разделы:

В 1.2.1 описывается структура УНТ, различных по конфигурациям: однослойных, многослойных типа «русская матрешка» и «свиток»; приводятся основные характеристики, описывающие данные структуры.

В 1.2.2 представлены основные свойства УНТ (электронные, механические и т.д.), которые объясняют уникальность и столь повышенный интерес к исследованиям данных структур.

В 1.2.3 приведены результаты моделирования и дифракционных исследований УНТ. Также обсуждаются трудности, возникающие при интерпретации рентгеноаморфных картин рассеяния, получаемых в результате исследований углеродных материалов в некристаллическом состоянии, в частности, нанотрубок. Обосновывается необходимость проведения более тщательных экспериментов.

Во второй главе описываются разработанные в данной работе методики построения атомных моделей УНТ различных конфигураций, а также ряда других углеродных структур. Также кратко представлены методики расчета модельных и экспериментальных дифракционных картин.

В §2.1 приведены методики расчета координат атомов в нанотрубках различных конфигураций. В рамках данного параграфа имеется несколько разделов:

2.1.1 посвящен описанию простейшего расчета координат атомов в моделях ахиральных ОУНТ (типа «зиг-заг» и «кресло»).

В 2.1.2 описывается вычисление координат атомов замкнутых ОУНТ произвольной конфигурации. Приводятся основные геометрические характеристики, параметры симметрии нанотрубок, а также подробно представлен расчет координат атомов на примере хиральной нанотрубки.

В 2.1.3 описан алгоритм расчета координат атомов в нанотрубках типа «русская матрешка» и «свиток».

В §2.2 представлены алгоритмы внесения искажений в идеальную структуру нанотрубок и формирования структур на основе нанотрубок. Данный параграф содержит следующие разделы:

2.2.1 посвящен моделированию статических случайных смещений атомов в нанотрубках из равновесных положений. В качестве математической основы смещений используется механизм аффинных преобразований однородных координат.

В 2.2.2 описывается механизм формирования моделей и расчета координат атомов сростков из УНТ по принципу гексагональной плотной упаковки в первой и второй «координационной сфере» (по окружающим соседям).

В 2.2.3 представлен механизм формирования моделей и расчета координат атомов в структурах, представляющих собой смеси различных углеродных структур (нанотрубок, фуллеренов, графитовых слоев и т.д.) в едином образце. Каждая из структур имеет смещения и развороты, по отношению к первоначальной, произвольно выбранной структуре.

В §2.3 приведена методика расчета теоретических дифракционных картин рассеяния от модельных объектов, которые представляются в виде наборов координат атомов. В основе расчета интенсивности рассеяния лежит модифицированная формула Дебая:

$$I(S) = \sum_{p=1}^N f_p f_p^* + \sum_{i=1}^{N_{max}} (f_{p_i}^* f_{q_i} + f_{p_i} f_{q_i}^*) N_{r_i} \frac{\sin(Sr_i)}{(Sr_i)} \exp(-0.5\sigma_i^2 S^2), \quad (1)$$

где N – число атомов в кластере, f_{p_i} и f_{q_i} – функции атомного рассеяния для двух атомов, находящихся на расстоянии r_i , N_{max} – число всевозможных межатомных расстояний r_i в кластере, N_{r_i} – число пар атомов на расстоянии r_i в кластере, σ_i^2 – дисперсия r_i , S – значение модуля дифракционного вектора, т.е. точка, в которой производится расчет интенсивности $I(S)$.

На основании интенсивности рассчитываются сумма парных функций $D(R)$ и интерференционная функция рассеяния $H(S)$, которая используется в качестве критерия сравнения дифракционных картин рассеяния, как более контрастная по сравнению с распределением интенсивности $I(S)$.

В §2.4 представлена методика обработки экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния, расчета интерференционных функций и кривых распределения парных функций для некристаллических материалов. Расчеты проводились с помощью пакета прикладных программ *X-Ray*, разработанного на кафедре физики твердого тела Петрозаводского государственного университета.

Третья глава посвящена построению атомных моделей и расчету теоретических дифракционных картин рассеяния УНТ различных конфигураций, структурами на их основе, а также некоторыми углеродными материалами, образованными из графитовых сеток. Выявлены признаки, позволяющие производить идентификацию УНТ при рентгенографических исследованиях. Данная глава состоит из четырех параграфов.

В §3.1 рассмотрено построение атомных конфигураций, расчет и сравнение модельных интерференционных функций $H(S)$ ОУНТ различных характеристик. При построении атомных моделей ОУНТ, производилось варьирование радиуса, длины, степени хиральности, закрытости нанотрубок с торцов. Данный параграф состоит из нескольких разделов:

В 3.1.1 исследуется влияние длины нанотрубки на $H(S)$. Установлено, что при длинах, превышающих диаметр нанотрубок в 5-6 раз и более, на интерференционной функции ахиральных трубок возникают интенсивные пики при значениях модуля дифракционного вектора, соответствующих отражениям графита (010) и (030) для трубок типа «зиг-заг», и (110) для трубок типа «кресло». Указанные положения связаны с величиной минимальной трансляции вдоль оси для данных типов трубок. В случае хиральных трубок изменение длины не проявляется на кривой $H(S)$.

Также обнаружено, что распределение $H(S)$ одиночных ОУНТ имеет осциллирующий характер, который не наблюдается на соответствующих кривых графенового листа, из которого формируется ОУНТ (рис. 1).

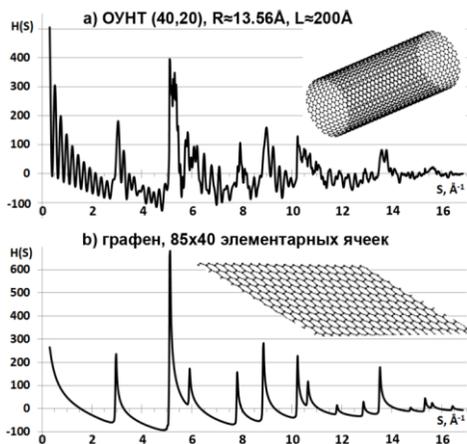


Рис. 1. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ и соответствующие атомные модели для ОУНТ (40, 20) радиуса $\approx 13.56 \text{ \AA}$, длины $\approx 200 \text{ \AA}$ (a) и листа графена 85×40 элементарных ячеек (b)

Возникновение осцилляций связано именно с замкнутостью структуры ОУНТ: атомы в данных моделях находятся на поверхности цилиндра конечного радиуса. Увеличение радиуса вызывает уменьшение периода осцилляций.

В 3.1.2 изучается влияние хиральности на геометрические характеристики ОУНТ и характер картин рассеяния. Показано, что индексы хиральности (n, m) определяют дискретность изменения всех геометрических характеристик нанотрубок. Выявлено, что изменение индекса n (при фиксированном m) проявляется в увеличении радиуса нанотрубки и уменьшения степени хиральности. Изменение индекса m (при фиксированном n) проявляется в изменении степени хиральности от 0 до 0.5 и незначительном варьировании радиуса трубки (таблица 1).

Таблица 1. Влияние степени хиральности на параметры ОУНТ (K_{Ch} – степень хиральности, R – радиус нанотрубки, $|\vec{T}|$ – вектор трансляции, θ – угол хиральности)

n	m	K_{Ch}	$R, \text{ \AA}$	$T, \text{ \AA}$	θ
10	0	0.0	3.9152	4.2608	0.0000
10	1	0.1	3.7349	40.6459	5.2087
10	2	0.2	3.5884	6.5085	10.8934
10	3	0.3	3.4799	37.8712	16.9961
10	4	0.4	3.4132	18.5726	23.4132
10	5	0.5	3.3907	2.4600	30.0000

Установлено, что нанотрубки различной хиральности имеют различия на кривых распределения интерференционной функции, однако точная идентификация имеющихся особенностей затруднена из-за большого числа осцилляций кривой $H(S)$.

В 3.1.3 показано, что осцилляции сглаживаются, если рассматривать модель, содержащую ОУНТ различного радиуса. Соответствующая кривая $H(S)$ для образца, содержащего трубки радиусом $\sim 5\text{-}10\text{\AA}$ длины $\sim 100\text{\AA}$ представлена на рис.2.

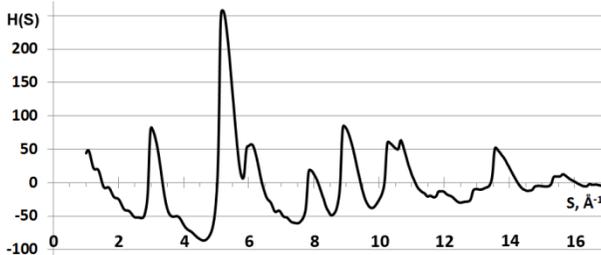


Рис. 2. S-взвешенная интерференционная функция $H(S)$ для набора ОУНТ радиуса $5\text{-}10\text{\AA}$

Полученное распределение (рис. 2) может быть применено при идентификации ОУНТ в исследуемых образцах углеродного материала, содержащих нанотрубки.

В 3.1.4 определено, что при изменении радиусов ОУНТ в диапазоне $2\text{-}20\text{\AA}$ как для одиночных трубок, так и для их наборов (в данном случае радиус – «средний» радиус смеси), наблюдается сужение максимумов, а также их незначительный рост (12-17% на $8\text{-}10\text{\AA}$ увеличения радиуса).

В 3.1.5 установлено, что закрытость ОУНТ с торцов половинками фуллеренов не проявляется на интерференционной функции. Это связано с тем, что область когерентного рассеяния (ОКР) в данном случае практически не меняется.

В §3.2 выполнено построение атомных моделей, расчет и сравнение модельных кривых $H(S)$ МУНТ различных конфигураций. При построении атомных моделей и расчете дифракционных картин многослойных трубок, кроме параметров, присущих однослойным трубкам, дополнительно вводилось варьирование числа слоев и типа нанотрубки («русская матрешка», «свиток»). Данный параграф содержит следующие разделы:

3.2.1 посвящен моделированию дифракционных картин трубок типа «русская матрешка».

Выявлено, что при увеличении длины до $\sim 200\text{-}250\text{\AA}$, наблюдается неравномерный рост интерференционных максимумов: чем больше длина,

тем меньше рост пиков. Дальнейшее увеличение длины проявляется на картинах рассеяния таким же образом, как и в случае ОУНТ: для хиральных трубок изменение длины не проявляется на $H(S)$, для ахиральных возникают интенсивные пики, соответствующие отражениям графита (010), (030) для МУНТ типа «зиг-заг» и (110) для МУНТ типа «кресло».

Отмечено, что особенности, связанные с постоянством/переменностью межслоевого расстояния трудно идентифицируемы на дифракционных картинах.

Установлено, что существенным отличием интерференционной функции $H(S)$ одиночных МУНТ типа «русская матрешка» (рис.3а) от $H(S)$ одиночной ОУНТ (рис.1а) является наличие интерференционных максимумов, соответствующих отражениям графита типа (001). Осцилляции в МУНТ располагаются при длинах дифракционного вектора, соответствующих отражениям графита (001), в то время как в ОУНТ осцилляции расположены по всей кривой с особенной концентрацией в области малоуглового рассеяния ($S < 2 \text{ \AA}^{-1}$).

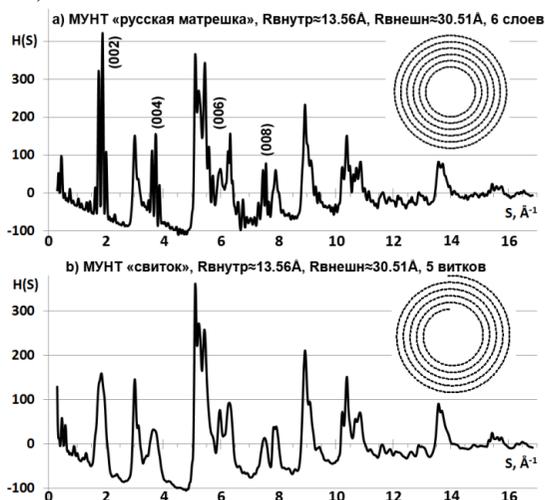


Рис. 3. S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ и соответствующие атомные модели для трубок с внутренним слоем (40, 20) длины 80 Å типа «русская матрешка» (а) и типа «свиток» (б)

Возникновение данных осцилляций в МУНТ типа «русская матрешка» связано с дискретностью изменения радиусов кривизны цилиндрических поверхностей различных слоев, что приводит к небольшому различию в расстояниях между атомами одного типа, принадлежащими разным поверхностям МУНТ. В результате имеется множество очень близких расстояний в используемой расчетной формуле (1), что приводит к биениям

кривой интенсивности. С увеличением радиуса МУНТ растет «густота» осцилляций. Аналогично случаю ОУНТ, при построении атомных конфигураций МУНТ в некотором диапазоне изменения радиуса внутреннего слоя происходит сглаживание возникающих осцилляций.

Выяснено, что, в МУНТ различной степени хиральности имеются отличия на получаемых распределениях $H(S)$. На основе сглаженных в диапазоне радиусов внутреннего слоя 10-20Å интерференционных функций, можно выявить ключевые особенности $H(S)$ ахиральных МУНТ: а) в МУНТ типа «зиг-заг» максимум, соответствующий отражению (004), смещен на 0.25Å^{-1} в сторону больших значений S , и имеет интенсивность выше, чем соответствующий пик на $H(S)$ МУНТ типа «кресло»; б) максимум в окрестности отражения (006) в МУНТ типа «кресло» имеет расщепление, которого нет на $H(S)$ МУНТ типа «зиг-заг»; в) в МУНТ типа «зиг-заг» практически отсутствует максимум, соответствующий отражению (008).

$H(S)$ для хиральных МУНТ тем ближе к $H(S)$ для трубок типа «зиг-заг» и типа «кресло», чем степень хиральности ближе к 0 или 0.5 соответственно. На основе распределения $H(S)$ определить степень хиральности затруднительно: возможна идентификация нанотрубок типа «зиг-заг», «кресло», а также хиральных МУНТ без конкретизации степени хиральности.

Определено, что рост числа слоев нанотрубки приводит к существенному увеличению интенсивности интерференционных максимумов, соответствующих отражениям (001). При числе слоев порядка 30-40 и более (в графитизированных нанотрубках) максимумы формируются в виде одиночных узких линий. Наиболее интенсивно вырастает интерференционный максимум, соответствующий линии графита (002).

В 3.2.2 показано, что интерференционные функции $H(S)$, рассчитанные для нанотрубок типа «русская матрешка» и «свиток» схожих характеристик (длина, хиральность, радиусы внутреннего и внешнего слоя) отличаются лишь отсутствием осцилляций на $H(S)$ для МУНТ типа «свиток» (рис. 3б). Сглаженные $H(S)$ для моделей, содержащих МУНТ типа «русская матрешка» различного радиуса внутреннего слоя, будут неотличимы от $H(S)$ для моделей, содержащих набор аналогичных по характеристикам (радиус, длина, число слоев) МУНТ типа «свиток».

§3.3 посвящен построению атомных моделей, расчету и сравнению интерференционных функций для графита и графеновых сеток различающихся по числу атомов, размерам, числу слоев. Выполнение таких расчетов связано с необходимостью обоснования того, что нанотрубки и различным образом рентгенографируемые графеновые сетки (в т.ч. графит) будут различимы в скеннографическом эксперименте.

В 3.3.1 установлено, что при расчете $H(S)$ графена, с увеличением числа атомов, максимумы интенсивности становятся более высокими и узкими. Для моделей сеток с различным числом элементарных трансляций вдоль двух

направлений («полосок») интерференционная функция становится размытой с возникновением интенсивного пика в отражении (110).

В 3.3.2 выявлено, что кривые $H(S)$ для графита имеют множество высоких и узких интенсивных пиков по всей длине дифракционного вектора. В то время как картины рассеяния МУНТ, схожих по размерам, числу слоев и атомов имеют небольшое число широких интерференционных максимумов, отсутствуют отражения (hkl), есть только (00l), (hk0), (0k0). Увеличение числа слоев в графите приводит к существенному сужению и росту интерференционных максимумов, а также увеличению их числа. При этом отмечено, что при уменьшении размеров листа происходит размытие максимумов и уменьшение их интенсивности. Аналогичный результат получается также при построении моделей и расчете кривых $H(S)$ для турбостратного графита со случайными разворотами сеток в плоскости: на $H(S)$ такого графита исчезают отражения (hkl), остаются (00l), (hk0), (0k0).

В §3.4 выполнено моделирование различного рода искажений идеальных углеродных структур и выявлены соответствующие изменения характера распределения функции $H(S)$. Данный параграф состоит из следующих разделов:

В 3.4.1 идеальные модели УНТ искажаются путем введения случайных смещений атомов относительно их положений равновесия. Показано, что такие смещения в нанотрубках приводят к уменьшению интерференционных максимумов при больших значениях модуля дифракционного вектора.

В 3.4.2 выполнено построение моделей и расчет соответствующих интерференционных функций для сростков, состоящих из одинаковых УНТ. Произведено формирование моделей сростков по принципу плотнейшей гексагональной упаковки в «первой» (7 трубок в сростке) и «второй» (19 трубок в сростке) «координационных сферах». Расстояние между трубками (без учета внешнего радиуса) составляло 3.354\AA (длина ван-дер-Ваальсового взаимодействия). Расчеты показали, что $H(S)$ для одиночных ОУНТ и сростков одинаковы. Это свидетельствует о том, что в случае сростка из одинаковых ОУНТ, вклад в получаемую интенсивность вносит лишь собственное рассеяние нанотрубкой. Поэтому рентгенографирование одиночных ОУНТ и сростков даст одинаковый результат. При построении моделей сростков, состоящих из одинаковых МУНТ, оказалось, что на $H(S)$ сростков наблюдается рост максимумов, соответствующих отражениям (00l), по сравнению с $H(S)$ одиночных МУНТ. В остальном распределение интерференционных максимумов сохраняется.

В 3.4.3 реализовано построение моделей, содержащих нанотрубки различных конфигураций различным образом ориентированных в пространстве (со смещениями, разворотами и т.д. друг относительно друга). Установлено, что расчет картин рассеяния от сформированного объекта можно производить по модели «механической смеси», путем суммирования

распределения интенсивностей от отдельных компонент (с учетом их функции распределения в смеси).

При выполнении аналогичных расчетов для графеновых сеток различных конфигураций со случайными смещениями, разворотами и т.д. друг относительно друга, было показано, что картина рассеяния меняется, становится рентгеноаморфной. Соответственно, при включении в модельные объекты графеновых сеток, использовать расчет результирующего распределения интенсивности по модели «механической смеси» нельзя: необходимо формирование модели, содержащей все компоненты в едином объеме, и расчет соответствующей дифракционной картины от нее.

В Четвертой главе представлены рентгенографические исследования ряда образцов углеродных материалов, содержащих нанотрубки. Образцы были получены от *ArryNano Inc.* (Германия) и *CheapTubes Inc.* (США) и представляют собой мелкодисперсные порошки черного цвета.

Были получены обзорные рентгенограммы на порошковом вертикальном дифрактометре ARL X'TRA в $\text{CuK}\alpha$ излучении в геометрии на отражение. Анализ полученных рентгенограмм показал, что экспериментальные картины рассеяния имеют те же характерные особенности в распределении интенсивности, что и дифракционные картины, рассчитанные для соответствующих модельных объектов, приведенные в **Главе 3**.

Анализ рентгенограмм для МУНТ различной длины (рис.4) показал, что получаемые $H(S)$ практически идентичны, за исключением небольшого роста максимумов для МУНТ большей длины.

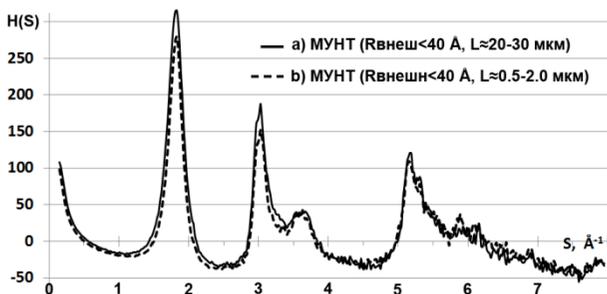


Рис. 4. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для образцов МУНТ различной длины (съемка в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Анализ рентгенограмм для МУНТ с различным числом слоев (рис. 5) показал выявленные ранее теоретически особенности на $H(S)$: для МУНТ с бо́льшим числом слоев (рис. 5а) на $H(S)$ имеются более интенсивные максимумы в окрестностях отражений (001), особенно в (002).

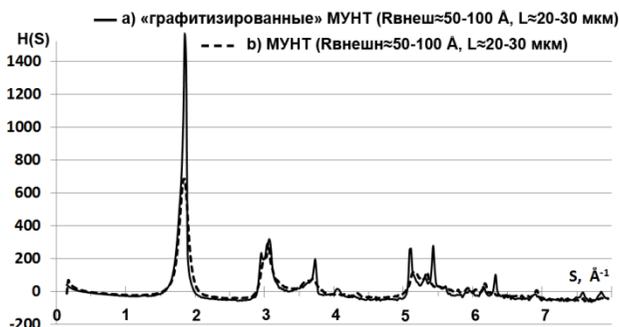


Рис. 5. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для образцов МУНТ с различным числом слоев (съемка в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

В результате анализа интерференционных функций при исследовании в $\text{CuK}\alpha$ излучении выяснилось, что данные рентгенограммы можно использовать лишь как обзорные для выявления характерных особенностей на кривых $H(S)$. Сами кривые довольно короткие, и для подбора моделей строения конкретных объектов, интерференционная функция которых будет соответствовать рентгенограммам исследуемых образцов (в соответствии с представленными в работе методиками), необходимо измерение распределения интенсивности в более длинном диапазоне изменения длины дифракционного вектора S .

Для этого были выполнены эксперименты на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{MoK}\alpha$ излучении в геометрии на просвет. Для достижения корректных результатов и исключения случайных ошибок эксперимента образцы рентгенографировались 6-8 раз, после чего результаты по всем съемкам усреднялись.

Для полученных экспериментальных рентгенограмм были построены соответствующие атомные конфигурации нанотрубок, рассчитаны дифракционные картины и произведено их сопоставление с экспериментальными картинами рассеяния.

На рис. 6 представлены $H(S)$ образца, предположительно содержащего «выровненные» (т.е. имеющие некоторую преимущественную ориентацию в пространстве) МУНТ внешнего радиуса $50\text{-}100\text{\AA}$ длиной $20\text{-}30$ мкм, а также подобранной теоретической модели. Также на рис. 6 приведены предоставленные производителем параметры образцов и данные рамановской спектроскопии.

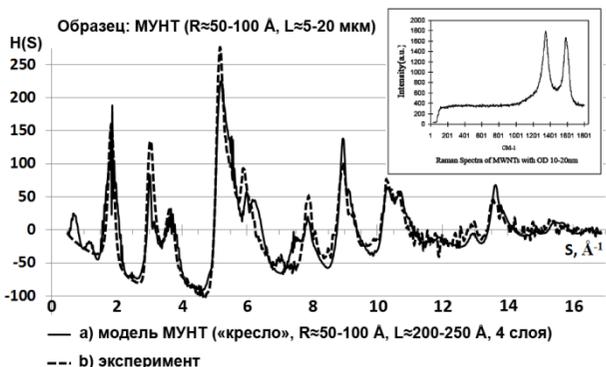


Рис. 6. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для модельного объекта (а) и экспериментального образца МУНТ (б)

Подобранная модель представляет собой совокупность 4-слойных МУНТ различной хиральности, внутреннего радиуса в диапазоне 50-100Å, длиной 200-250Å (была выбрана длина меньше указанной производителем, т.к. модельные расчеты показали отсутствия влияния длины нанотрубки на дифракционную картину).

Сравнение экспериментальной и модельной кривых $H(S)$ (рис. 6) показало, что исследуемые объекты содержат указанные производителем МУНТ радиуса 50-100Å, но степень хиральности трубок различная.

В качестве количественного критерия соответствия экспериментальной и модельной кривых выбран следующий критерий недостоверности (R-фактор):

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N_T} |I_{\text{эксп}i} - I_{\text{мод}i}|}{\sum_{i=1}^{N_T} I_{\text{эксп}i}} \quad (2)$$

где N_T – число точек на кривой распределения интенсивности $I(S)$. Здесь была взята зависимость $I(S)$ т.к. выбранная при сопоставлении кривая $H(S)$ рассчитывается на основе $I(S)$. К тому же для $I(S)$ нет переходов функции через 0 (т.е. наличия отрицательных значений).

Для представленного выше эксперимента (рис. 6) R-фактор оказался равен 0.236.

Аналогичным образом экспериментальная и модельная кривые для образца, предположительно содержащего ОУНТ радиуса 5-10Å длиной 10-15 мкм, представлены на рис. 7. Также на рис. 7 приведены представленные производителем параметры образцов и данные рамановской спектроскопии.

Наличие интерференционных максимумов при величинах дифракционного вектора S , соответствующих отражениям графита (001), свидетельствует о том, что кроме ОУНТ в образце присутствуют и многослойные углеродные структуры (нанотрубки, графит и т.п.).

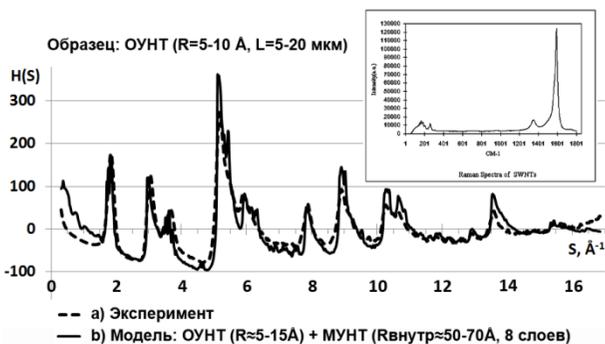


Рис. 7. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для экспериментального образца ОУНТ (а) и модельного объекта (б)

Была подобрана модель, содержащая: а) модели однослойных трубок радиуса 5-15Å различной степени хиральности – 55% и б) модели многослойных трубок внутреннего радиуса 50-100Å типа «кресло», 8 слоев – 45%. Рассчитанный R-фактор равен 0.245.

Сравнение экспериментальной и модельной кривых $H(S)$ (рис. 7) показало, что исследуемые объекты кроме указанных производителем ОУНТ радиуса 5-10Å дополнительно содержат примесь из МУНТ.

В Заключение представлены основные результаты и выводы по работе. В частности:

1. Разработаны алгоритмы и созданы соответствующие компьютерные программы для построения атомных конфигураций УНТ любых допустимых геометрий конфигураций (по типу, радиусу, длине и т.д.), а также их сростков по типу гексагональной плотнейшей упаковки. Модернизированы алгоритм и программа расчета теоретических дифракционных картин рассеяния для возможности быстрого расчета систем, содержащих большое (сотни тысяч и более) число атомов.

2. Сформированы УНТ широкого спектра допустимых геометрий конфигураций (по типу, радиусу, числу слоев, хиральности и т.д.), рассчитаны соответствующие теоретические дифракционные картины, выполнен их сравнительный анализ.

3. Установлено, что интерференционные функции замкнутых УНТ (ОУНТ и МУНТ типа «русская матрешка») имеют осцилляции на кривой $H(S)$, отсутствующие в незамкнутых структурах (графен, МУНТ типа «свиток» и т.д.). Данные осцилляции сглаживаются на дифракционных картинах моделей, содержащих наборы различных по радиусу УНТ.

4. Обнаружено, что изменение таких характеристик УНТ как длина (в случае ахиральных нанотрубок), радиус, число слоев, хиральность (в случае

МУНТ), тип МУНТ проявляется в особенностях расположения (по длине вектора S) и характера (ширина линий, интенсивность, расщепление и т.д.) максимумов на кривых интерференционных функций $H(S)$.

5. Выявлено, что изменение таких характеристик УНТ как длина (в случае хиральных нанотрубок), хиральность (в случае ОУНТ), закрытость ОУНТ, постоянство/переменность межслоевого расстояния (в МУНТ) не проявляется на кривых интерференционных функций $H(S)$.

6. Показано, что на интерференционных функциях для МУНТ и турбостратного графита отсутствуют максимумы, соответствующие отражениям графита (hkl), затрудняющих идентификацию данных образцов при рентгенографических исследованиях.

7. Результаты рентгенографических исследований образцов углеродных материалов выявили те же характерные особенности в распределении интенсивности на экспериментальных рентгенограммах, что и полученные ранее особенности на дифракционных картинах, рассчитанных для соответствующих модельных объектов.

В **Приложении** приведены системные требования, предъявляемые к разработанному компьютерным программам. Также представлено описание программ, структура входных и выходных данных. Для части программ приведены подробные блок-схемы, иллюстрирующие основные принципы их работы.

Основные результаты в полном объеме отражены в публикациях:

В журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Данилов, С.В. Построение моделей однослойных углеродных нанотрубок и расчет координат атомов в них [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Ученые записки Петрозаводского Государственного Университета. Серия Естественные и технические науки. – 2011. – № 6 (119) . – С. 109-114 (*Степень авторства: 50%*)
2. Данилов, С.В. Моделирование многослойных углеродных нанотрубок [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Ученые записки Петрозаводского Государственного Университета. Серия Естественные и технические науки. – 2012. – № 4 (125) . – С. 107-111(*Степень авторства: 50%*)
3. Данилов, С.В. Компьютерное моделирование и рентгеноструктурный анализ углеродных нанотрубок [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Ученые записки Петрозаводского Государственного Университета. Серия Естественные и технические науки. – 2013. – № 2 (131) . – С. 90-95 (*Степень авторства: 50%*)

Материалы и тезисы конференций:

4. Данилов, С.В. Возможность определения молекулярных и немолекулярных форм углерода по рентгенодифракционным данным [Текст] / Л.А. Алёшина, С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тезисы докладов / Институт биологии Карельского научного центра РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Петрозаводск, 2010. – С. 84. (*Степень авторства: 35%*)
5. Данилов, С.В. Возможность идентификации однослойных углеродных нанотрубок по данным рентгенографического эксперимента [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Высокие технологии, образование, промышленность. Т1: сборник статей 11-ой международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности", 27-29 апреля 2011 г. Санкт-Петербург, Россия. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та., 2011. – С. 167-168 (*Степень авторства: 50%*)
6. Данилов, С.В. Анализ теоретических дифракционных картин рассеяния от однослойных углеродных нанотрубок различной конфигурации [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов: материалы XVII международного совещания. 20-24 июня 2011 г., Санкт-Петербург, Россия / СПбГУ. – СПб., 2011. – С. 219-220 (*Степень авторства: 50%*)
7. Данилов, С.В. Методика построения моделей углеродных нанотрубок [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Тезисы докладов 8-ой Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (РСНЭ НБИК-2011)», Москва, 14-18 ноября 2011 г. / ИК РАН-НИЦ КИ. – М., 2011. – С. 439 (*Степень авторства: 50%*)
8. Данилов, С.В. Анализ возможности идентификации многослойных углеродных нанотрубок по рентгенодифракционным данным [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Сборник докладов II Международной заочной научно-практической конференции "Теоретические и практические аспекты развития современной науки", 30-31 декабря 2011 г. / Науч.-инф. Издат. Центр «Институт стратегических исследований». – М.: Изд-во «Спецкнига», 2011. – С. 25-35 (*Степень авторства: 50%*)
9. Данилов, С.В. Выявление идентификационных особенностей многослойных углеродных нанотрубок на основе

рентгенодифракционных картин рассеяния [Текст] / С.В. Данилов, Д.В. Логинов, А.Д. Фофанов // Сборник тезисов XLVI Школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния. ФКС – 2012, 12-17 марта 2012г., Санкт-Петербург. – СПб., 2012. – с.94 (*Степень авторства: 35%*)

10. Данилов, С.В. Моделирование картин рассеяния рентгеновских лучей углеродными материалами в некристаллическом состоянии [Текст] / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 624-630 (*Степень авторства: 50%*)

Прочие публикации по работе:

11. Экспериментальное исследование структурного состояния ультрадисперсных материалов методами рентгенографии и компьютерного моделирования [Текст]: отчет о НИР / Петрозаводский государственный университет; рук. Гуртов В.А.; исполн.: Р.Н. Осауленко, А.Д. Фофанов, О.В. Сидорова, С.В. Данилов, Н.С. Васильева и др. – Петрозаводск, 2012. – 131 с. – Н ГР 01201059762. – Инв. № 02201352198.
12. MWNT Modeler : Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013614463 / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов ; заявитель и правообладатель Петрозаводский государственный университет. – 2013610691 ; заявл. 31.01.2013 ; опубл. 13.05.2013
13. SWNT Modeler : Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013615692 / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов ; заявитель и правообладатель Петрозаводский государственный университет. – 2013610704 ; заявл. 31.01.2013 ; опубл. 18.06.2013
14. DXRCL : Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013615693 / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов ; заявитель и правообладатель Петрозаводский государственный университет. – 2013610685 ; заявл. 31.01.2013 ; опубл. 18.06.2013

Цитируемая литература:

1. Шумилова, Т.Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода [Текст] / Т.Г. Шумилова. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – 88с.
2. Dresselhaus, G. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes [Текст] / G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund. – San Diego-Boston-New York-London-Sydney-Tokyo-Toronto: Academic Press. – 1996. – 965р.
3. Цыбуля, С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов [Текст] / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск. – 2008. – 92с.