

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра физики твердого тела

На правах рукописи

Данилов Сергей Владимирович

**Моделирование атомной структуры
и рентгеноструктурный анализ
углеродных нанотрубок**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., доцент
Фофанов Анатолий Дмитриевич

Петрозаводск – 2013

Содержание

Используемые сокращения и обозначения.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
§ 1.1. Аллотропия углерода.....	13
1.1.1 Кристаллические аллотропные модификации углерода	16
1.1.2 Молекулярно-подобные аллотропные модификации углерода.....	21
1.1.3 Аморфные аллотропные модификации углерода.....	24
1.1.4 Прочие аллотропные модификации углерода	26
§1.2. Структура, свойства и синтез углеродных нанотрубок (УНТ)	31
1.2.1. Структура УНТ.....	31
1.2.2. Свойства УНТ.....	40
1.2.3. Дифракционные исследования структуры УНТ.....	46
Глава 2. Методика эксперимента.....	54
§2.1. Расчет координат атомов ряда углеродных структур в некристаллическом состоянии.....	54
2.1.1 Расчет координат атомов однослойных ахиральных УНТ.....	54
2.1.2 Расчет координат атомов однослойных УНТ произвольной конфигурации.....	58
2.1.3 Расчет координат атомов многослойных УНТ произвольной конфигурации.....	64
§ 2.2. Моделирование искажений идеальных структур	73
2.2.1 Моделирование случайного смещения атомов.....	74
2.2.2 Формирование плотно упакованных структур	76
2.2.3 Формирование моделей, состоящих из набора различных структур.....	79
§ 2.3 Расчет теоретических дифракционных картин рассеяния.....	80
§ 2.4 Методика обработки экспериментальных данных аморфных материалов.....	85
Глава 3. Результаты компьютерного моделирования УНТ	89

§ 3.1. Построение моделей и расчет теоретических дифракционных картин рассеяния однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ).....	89
3.1.1. Влияние длины ОУНТ на дифракционную картину.....	89
3.1.2. Влияние хиральности на параметры ОУНТ и картины рассеяния..	94
3.1.3. Сглаживание «биений» кривой $H(S)$	97
3.1.4. Влияние радиуса ОУНТ на картину рассеяния	102
3.1.5. Влияние закрытости ОУНТ на картину рассеяния	103
Выводы по § 3.1	105
§ 3.2. Построение моделей и расчет теоретических дифракционных картин рассеяния многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ).....	106
3.2.1 Построение моделей МУНТ типа «русская матрешка»	106
3.2.2. Построение моделей МУНТ типа «свиток».....	120
Выводы по § 3.2	123
§ 3.3. Построение моделей и расчет картин рассеяния гексагональных графитовых сеток различных конфигураций.....	126
3.3.1. Построение сеток, состоящих из листов графена	126
3.3.2. Построение сеток, состоящих из листов графита	128
§ 3.4. Построение моделей и расчет картин рассеяния искаженных углеродных структур различных конфигураций.....	132
3.4.1. Построение моделей со случайными смещениями атомов	132
3.4.2. Моделирование плотноупакованных структур	133
3.4.3. Моделирование наборов углеродных структур.....	135
Глава 4. Результаты рентгенографических исследований образцов углеродных материалов, содержащих УНТ	141
Заключение	156
Список литературы	158
Приложение. Описание работы разработанных программ.....	169
Благодарности.....	188

Используемые сокращения и обозначения

УНТ – углеродные нанотрубки;

ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки;

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки;

ОКР – область когерентного рассеяния;

$I(S)$ – функция распределения интенсивности рассеяния;

$H(S)$ – S -взвешенная интерференционная функция рассеяния;

$D(R)$ – распределение суммы парных функций;

ПО – программное обеспечение;

ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка;

НОД – наибольший общий делитель;

СК – система координат;

SWNT – Single-Walled Carbon Nanotube (ОУНТ)

MWNT – Multi-Walled Carbon Nanotube (МУНТ)

Введение

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 высокотехнологичных 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.

Актуальность тематики

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 [1, 4]. 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 для их сравнения с экспериментом. Выявленные на полученных картинах особенности распределения интенсивности дают информацию, позволяющую проводить определение различных модификаций углерода в экспериментальном образце. Критерием достоверности полученных моделей должно быть минимальное расхождение интерференционных функций, полученных для экспериментальных образцов из распределения интенсивности, и, соответствующих им интерференционных кривых модельных объектов [5, 6].

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;
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 (в основе 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, изменчивости 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 $(00l)$, $(hk0)$, $(0k0)$, 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 геометрий конфигураций, а также произвести расчет соответствующих модельных дифракционных картин, 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 незначительное 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;

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.

Краткое содержание работы

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.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике данной работы. В первом параграфе приведены особенности аллотропии углерода, а также дана краткая характеристика различных аллотропных модификаций углерода, таких как алмаз, графит, фуллерен и др., включая некоторые более «экзотические» модификации – хакелит, шварцит, М-углерод. Во втором параграфе литературного обзора представлены структура, свойства и методы синтеза УНТ различных конфигураций, а также выполнен анализ имеющихся результатов компьютерного моделирования и рентгенографических исследований нанотрубок.

Во второй главе представлены методики, разработанные и применяемые в процессе выполнения диссертационной работы. Приведено подробное описание разработанных методик построения моделей однослойных (ОУНТ), многослойных (МУНТ) углеродных нанотрубок различных конфигураций; методик получения модельных объектов, содержащих сростки УНТ по типу плотнейшей гексагональной упаковки (ГПУ), совокупности УНТ, различным образом ориентированных в объеме образца, а также УНТ, имеющих искажения; представлена методика расчета теоретических дифракционных картин от сформированных модельных объектов. Также имеется краткое описание методики обработки экспериментальных данных аморфных материалов.

Третья глава посвящена построению атомных моделей и расчету теоретических дифракционных картин УНТ различных конфигураций, включая совокупности нанотрубок и искажения «идеальных» структур УНТ. Показана связь между различными геометрическими характеристиками нанотрубок. Выявлены геометрические параметры, варьирование которых существенным образом проявляется на модельных картинах рассеяния, а также те, изменение которых достаточно трудно зафиксировать в рентгенографическом эксперименте. Показано, что при моделировании совокупностей УНТ в образце углеродного материала можно использовать модель «механической» смеси. Отмечено, что при построении моделей УНТ, содержащих различные по конфигурациям нанотрубки, получаются сглаженные картины рассеяния (как в эксперименте). Также приведены результаты модельных экспериментов по исследованию различных углеродных структур, содержащих графитовые сетки различных конфигураций, для иллюстрации сходств и различий, имеющих на получаемых для них дифракционных картинах, по сравнению с картинами рассеяния для УНТ.

В четвертой главе представлены результаты рентгенографических исследований образцов, содержащих УНТ различных характеристик.

Представлены обзорные рентгенограммы для съемок, выполненных в $\text{CuK}\alpha$ излучении в геометрии на отражение. Показано, что на полученных экспериментальных дифракционных картинах имеются такие же особенности в характере распределения интенсивности, что и на теоретических интерференционных кривых для модельных УНТ различных конфигураций, представленных в **Главе 3**. Приведены результаты рентгенографических исследований, выполненных в $\text{MoK}\alpha$ излучении в геометрии на просвет, как более информативных. Также произведен подбор модельных объектов, интерференционные функции рассеяния которых оказались близки к полученным экспериментальным. Для сопоставления экспериментальных и модельных дифракционных картин введен и рассчитан фактор недостоверности, представляющий собой численную величину, отражающую степень сходства кривых распределения интенсивности экспериментального и модельного объектов.

В заключении изложены основные результаты работы и выводы.

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

Глава 1. Литературный обзор

§ 1.1. Аллотропия углерода

Свойства углерода преимущественно определяются структурой конкретной модификации. А известное многообразие аллотропных модификаций углерода [4, 6-10] объясняется способностью его атомов соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей. В углеродных материалах могут быть образованы два основных типа ковалентной связи [1, 4, 8, 11]: σ и π -связи. При образовании цепочек из атомов углерода возможны три вида гибридизации: sp , sp^2 , sp^3 , каждый из которых характеризуется количеством σ и π -связей, а также пространственным расположением атомов. Имеющиеся особенности электронной структуры атома углерода объясняют известное многообразие углеродных веществ [1].

Гибридизация атомных орбиталей [10] положена в основу классификации углеродных аллотропов [1, 10, 12]. Каждое валентное состояние характеризует определенную и единственную аллотропную форму: sp^3 тип гибридизации свойственен пространственному полимеру – алмазу; sp^2 тип – плоскостному графиту; sp тип – линейному карбину [4, 12-13, 14]. Любая из трех основных аллотропных форм, в свою очередь, может иметь свои полиморфные модификации и политипы [1]. Однако имеется ряд веществ (гибриды), которые не вписываются в данную классификацию [7, 12] и характеризуются промежуточной гибридизацией [1, 7].

Углеродные вещества не ограничиваются лишь кристаллическими модификациями [15, 16]. Поэтому вводится второй классификационный признак – структурная упорядоченность [1], и в рамках него выделяются кристаллические, аморфные и молекулярно-подобные вещества. Обобщенная схема классификации аллотропных модификаций углерода представлена в таблице 1.1 [1, 7].

Таблица 1.1

Аллотропные модификации углерода [1]

Класс упорядочен- ности	Тип гибридизации электронных областей атома углерода			
	sp^3	sp^2	sp	Гибриды
Кристаллические вещества	Алмаз Лонсдейлит Квази-одномерный алмаз	Гексагональный графит Ромбоэдрический графит Кубический графит	Чаоит α -карбин β -карбин	Фуллерит
Аморфные вещества	Алмазоподобный углерод	Графитоподобный углерод (турбостратный углерод)	Карбиноподобный углерод	Стеклоуглерод Шунгит
Молекулярные и молекулярно-подобные замкнутые слои		Наночастицы Нанотрубки		Фуллерены

Данная классификация может быть представлена в виде конфигурационной диаграммы (рис. 1.1) [4, 12].

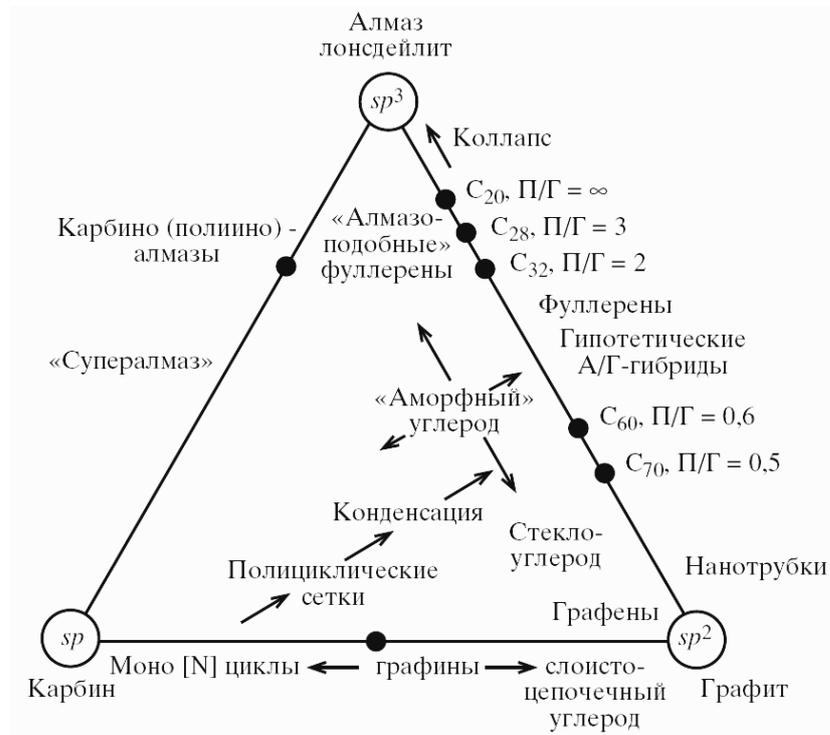


Рис. 1.1. Конфигурационная схема обобщенной классификации аллотропных модификаций углерода [7, 12]

Иногда обобщенная схема (рис. 1.1) может быть разделена на две взаимодополняющие схемы: схему, описывающую структурные состояния углеродных аллотропов в зависимости от числа σ -связей (рис. 1.2), и схему, классифицирующую возможные состояния гибридизации отдельного углеродного атома в различных соединениях [12]. Они также представляются в виде конфигурационных диаграмм [7, 12].



Рис. 1.2. Конфигурационная схема структурной классификации аллотропных модификаций углерода [12]

1.1.1 Кристаллические аллотропные модификации углерода

Алмаз и лонсдейлит

Первой аллотропной модификацией является алмаз [1, 4, 9, 13, 17]. Он обладает sp^3 -гибридизацией, т.е. атомы связаны четырьмя ковалентными σ -связями, заключенные внутри тетраэдра (рис. 1.3). Атомы, расположенные в вершинах любого тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра (рис. 1.3). Таким образом, координационное число углерода в решетке алмаза равно четырем [1, 17].

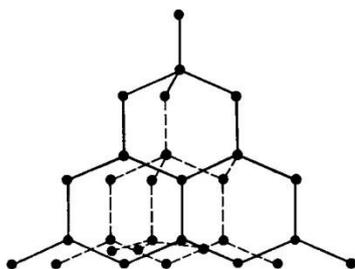


Рис. 1.3.
Пространственная структура алмаза [17]

Все атомы в кристаллической решетке расположены на расстоянии 1.54\AA друг от друга [4]. Алмаз обладает кубической сингонией, на каждую элементарную ячейку приходится по 8 атомов [1, 4, 17]. Угол между любой парой связей равен $109^{\circ}29'$ [7, 11]. Алмаз – диэлектрик, обладает высокой твердостью – 10 единиц по шкале Мооса [18] и высокой температурой плавления (3550°C) [7, 17].

Кроме кубического алмаза, существует политип, обладающий гексагональной сингонией, называемый лонсдейлитом [19, 20] (рис. 1.4).

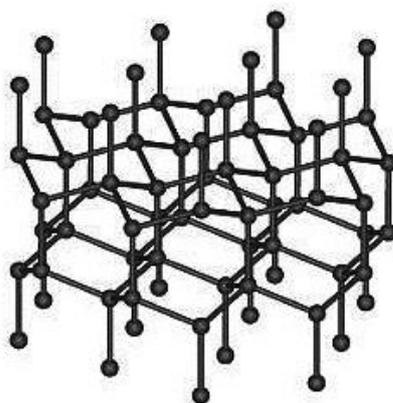


Рис. 1.4. Структура лонсдейлита [19]

Предположительно лонсдейлит формируется из графита, имеющегося в метеорите, в момент столкновения последнего с землей. Под действием огромных температур и давления происходит превращение графита в алмаз, но при этом сохраняется гексагональная решетка.

Твёрдость лонсдейлита чуть меньше чем у алмаза: 7-8 единиц по шкале Мооса. Лонсдейлит имеет такие же валентные углы и межатомное расстояние, как и алмаз. Элементарная ячейка лонсдейлита содержит четыре атома углерода [19].

Решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки. Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...АВАВ...), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему, в то время как для алмаза – трехслойная упаковка типа

(...ABCABC...), где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров.

В статье [20] имеется мнение, что в незначительных количествах лонсдейлит присутствует в любых алмазах в виде дефектов упаковки, и не может быть обнаружен в отрыве от кубического алмаза: он является его синтетическим двойником [1, 19].

Графит

Кристаллы гексагонального графита [1, 4, 8-10] построены из параллельных друг другу плоскостей, в которых атомы углерода расположены в углах правильных шестиугольников (рис. 1.5) [15]. Расстояние между соседними атомами составляет 1.42\AA , между соседними плоскостями 3.354\AA . В гексагональном графите каждая плоскость повернута относительно соседней на 60° , поэтому имеется чередование слоев в направлении оси \vec{c} по типу ...ABAB... [1, 13, 15]. Так, часть атомов одного слоя находятся над центрами гексагональных колец соседнего [7, 13].

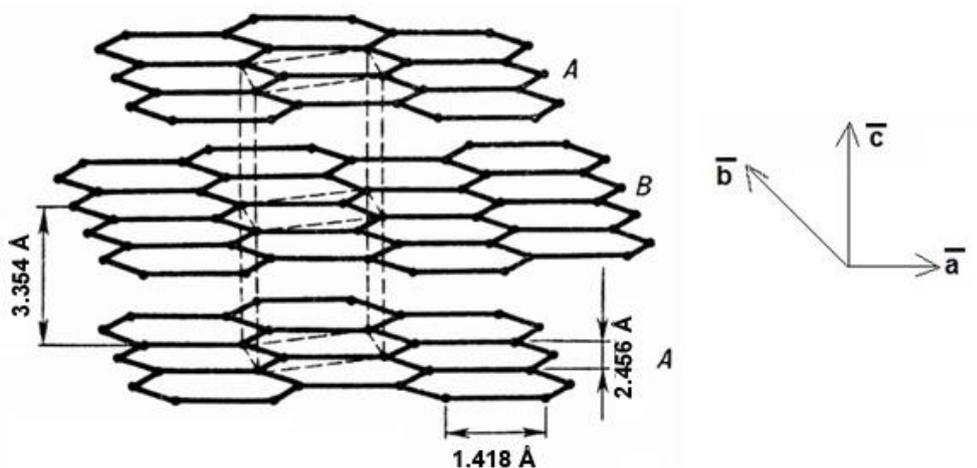


Рис. 1.5. Структура гексагонального графита [13]

Каждый атом углерода в отдельных плоскостях графита (также называемых графеновыми) связан прочными σ -связями. Связь атомов между соседними плоскостями очень слабая (π -связь) и обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса [4, 10, 11, 14].

Кроме гексагональной модификации также встречается ромбоэдрический графит (рис. 1.6). Кристаллическая решетка имеет чередование слоев в направлении оси \vec{c} ...АСВАСВ... [1, 7].

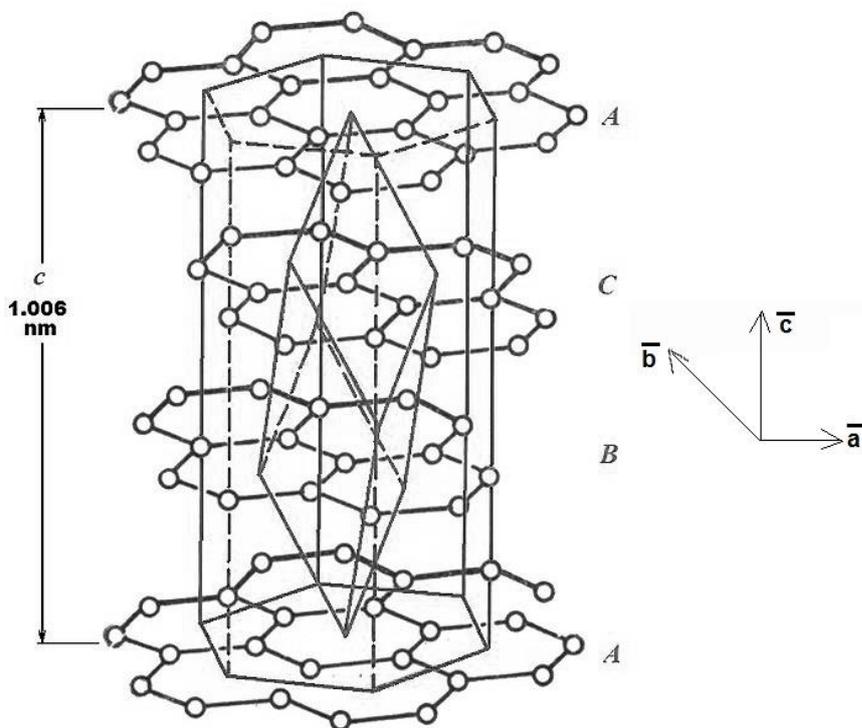


Рис. 1.6. Структура ромбоэдрического графита [13]

Карбин

В данной модификации атомы углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации, так что каждый атом образует ковалентные связи с двумя соседними. Кристалл карбина представляет собой совокупность нескольких цепочек [1, 13, 21]. Каждая такая цепочка имеет линейную структуру. При этом имеются две модификации карбина [21-22]:

а) поликумуленовая или β -карбин, в которой атомы углерода соединены двойными связями ($=C=C=$) (рис. 1.7а);

б) полииновая или α -карбин, в которой атомы углерода связаны чередующимися одинарными и тройными связями ($-C\equiv C-C\equiv C-$) (рис. 1.7б).

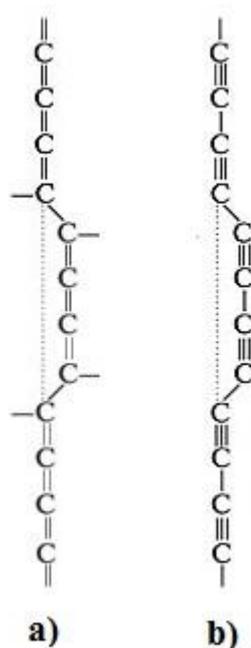


Рис. 1.7. Структура карбина:
 β -карбин (a) и α -карбин (b) [13]

Полимерные цепочки имеют изгибы (рис. 1.7) с вакансиями, в местах которых они соединяются между собой [13], образуя кристалл [23]. В ряде случаев такие одномерные цепочки карбина могут оказаться замкнутыми.

Чаоит – модификация углерода, также обладающая sp -гибридизацией, но, в отличие от карбина, имеет природное происхождение [1, 13].

Фуллерит

В соответствии с современными представлениями о явлении гибридизации электронных облаков, атомы углерода могут иметь дробные валентные числа [7, 24] и, соответственно, степень гибридизации таких модификаций отличается от sp , sp^2 , sp^3 . Причиной этого являются искаженные формы гибридизированных облаков, соответственно углы между связями находятся в диапазонах $120^\circ < \alpha < 180^\circ$ и $109^\circ 29' < \alpha < 120^\circ$.

Следует отличать два неразрывно связанных понятия: фуллерит и фуллерен [1, 6, 25-26]. Фуллерит (рис. 1.8) – это кристалл, состоящий из молекул (фуллеренов), связанных и удерживаемых в структуре слабыми ван-

дер-ваальсовыми связями. Молекула фуллерена относится к классу молекулярно-подобных веществ.



Рис. 1.8. Молекула фуллерита [7]

Кристаллический фуллерит имеет гранцентрированную [11] псевдокубическую структуру. Кристаллическую структуру составляют молекулы фуллерена, располагающиеся по принципу плотнейшей кубической или гексагональной упаковки [1].

1.1.2 Молекулярно-подобные аллотропные модификации углерода

Фуллерены

В настоящее время понятие "фуллерены" [1, 9-10, 25, 27-29] применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n , и твердым телам на их основе [1, 10]. Все многообразие фуллеренов принято делить на низшие, у которых $n < 60$, и высшие с $n \geq 60$ [4, 7]. Наиболее известные стабильные фуллерены: C_{60} [9, 27-28], C_{70} , C_{72} , C_{78} , C_{82} , однако современный уровень производства предполагает и более высокие фуллерены [7].

Молекулы фуллеренов содержат фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которая противоречит трансляционной симметрии кристаллических соединений. Таким образом, ключевая особенность фуллерена заключается в том, что его молекула является органическим соединением.

Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} [9-10, 25, 27-29], которая характеризуется наиболее высокой симметрией, и, как следствие, стабильностью [28-29]. Молекула C_{60} имеет структуру правильного усеченного икосаэдра и представляет собой замкнутую сферу [2, 25, 27-29] (рис. 1.9).

Молекула C_{60} содержит 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников с атомами углерода в вершинах (рис. 1.9) [2, 25, 27-29]. Поскольку каждый С-атом фуллерена принадлежит одновременно двум гексагонам C_6 и одному пентагону C_5 , то все атомы в C_{60} эквивалентны [30]. При этом двойные связи $C=C$, общие для двух гексагонов, имеют длину 1.39\AA , а одинарные связи $C-C$, общие для гексагона и пентагона, имеют длину 1.44\AA [7, 29].

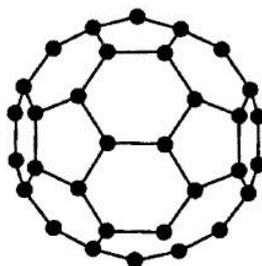


Рис. 1.9. Молекула фуллерена C_{60} [29]

В ранних работах по исследованию фуллеренов [25, 28] было показано также существование менее симметричного, но также достаточно стабильного фуллерена C_{70} . Молекула C_{70} от молекулы C_{60} отличается, тем, что в экваториальный слой добавляется дополнительно 10 атомов углерода. Вследствие этого молекула вытягивается и представляет собой замкнутый сфероид [2, 4, 29] (рис. 1.10).

В C_{70} , в отличие от C_{60} , число различных типов связей вырастает до 8, длины которых варьируются в диапазоне $1.37-1.47\text{\AA}$ [29].

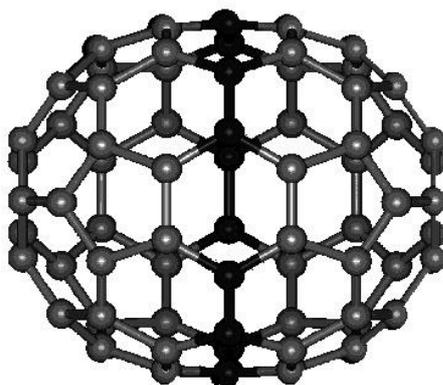


Рис. 1.10. Молекула фуллерена C_{70} [29]

Данные вещества в виде собственно фуллерена могут находиться лишь в растворах, выделение же фуллеренов в чистом виде приводит к образованию фуллеритов [1].

Углеродные нанотрубки

После открытия фуллеренов и изучения условий их формирования, ученые выяснили, что графеновые плоскости при определенных условиях могут сворачиваться в трубки. В подтверждение этому является открытие и экспериментальное наблюдение в 1991 году таких структур [31]. Углеродные нанотрубки (УНТ) – это гексагональные графитовые сетки, свернутые в цилиндрические поверхности (без швов) вокруг некоторого кристаллографического направления (ось трубки), характеризующегося набором целых чисел (n, m) , называемых индексами хиральности (рис. 1.14) [2, 8, 32]. В ряде случаев нанотрубки оказываются закрытыми с концов «чашечками» - половинками фуллеренов [2, 32-33] (рис. 1.11). Очевидно, что, ввиду ограниченности числа различных фуллеренов закрытых УНТ оказывается немного. По причине возможности закрытия УНТ, нанотрубки и фуллерены часто называют общим термином – углеродные каркасные структуры [4]. Данные структуры, объединяющие в себе несколько углеродных модификаций, и являются новой аллотропной формой углерода. Главная отличительная особенность данных структур – это их форма: они замкнутые, пустые внутри оболочки [4, 29].



Рис. 1.11. Модель УНТ, закрытой с концов [33]

1.1.3 Аморфные аллотропные модификации углерода

Графитоподобный углерод (турбостратный углерод) [1, 9] в настоящее время не сильно изучен. Это связано с тем, что его зачастую рассматривают не как отдельную аллотропную модификацию, а как дефект упаковки слоев. В турбостратной модели отдельные графеновые плоскости расположены параллельно друг другу (как в графите), однако порядок их чередования нарушается, имеются развороты, смещения отдельных сеток друг относительно друга. Все это приводит к тому, что идеальная кристаллическая структура нарушается и материал становится аморфным. Соответствующие структурные исследования [34-36] это подтверждают.

Наибольший интерес исследователей вызывают аморфные модификации типа антрацита, стеклоуглерода, шунгита [37-38]. Шунгит относится к природному углеродному материалу, в то время как стеклоуглерод – к синтетическому.

Шунгит — докембрийская углеродсодержащая горная порода [37]. Несмотря на сравнительно неплохую изученность шунгитовых пород, структурные представления о шунгите противоречивы [38, 39]. Он может представлять собой: мелкодисперсный графит [40]; неграфитируемое углеродистое вещество [41]; глобулярный углерод, состоящий из изогнутых графитоподобных слоев, охватывающих поры [38, 42]. В работе [43], произведены рентгенографические и модельные эксперименты, показывающие, что углеродная составляющая шунгита, качественно

достаточно хорошо описывается в рамках турбостратной модели. В структурном отношении шунгит – это не гомогенное вещество, а сложная углеродная композиция из неоднородно упорядоченных фракталов различной геометрии – от гексагональных графитовых молекул, их искаженных аналогов и обрывков, до фуллеренов и более сложных фуллереноподобных конструкций [43, 44].

Стеклоуглерод - углеродный материал, отличающийся высокой прочностью, и практически газонепроницаемый [9]. Кроме того, он химически инертен, особенно в восстановительной атмосфере. Стеклоуглерод хрупок, обладает почти бездефектной внешней поверхностью, чем напоминает неорганическое стекло. Стеклоуглерод - продукт термической переработки сетчатых полимеров, в первую очередь, фенолформальдегидной смолы, а также целлюлозы [9, 45]. Это вещества, структура которых не содержит графитоподобных элементов, но включает большое количество связей С-О и изолированных циклов.

С повышением температуры при формировании стеклоуглерода межслоевое расстояние уменьшается вплоть до 3.4\AA , беспорядочная структура приближается к гексагональному графиту. Тем не менее, получаемая структура не поддается окончательной графитации даже при 3000°C и выше [9, 46].

Представления о структуре стеклоуглерода также различны. Один из вариантов предполагает, что синтетический стеклоуглерод [1, 45] имеет упорядоченную глобулярную надмолекулярную структуру [1, 42, 45] с фиксированным размером глобул. В синтетическом стеклоуглероде глобулы имеют одинаковые размеры и расположены упорядоченно, в шунгите они варьируются в широком диапазоне. Глобулы стеклоуглерода имеют луковичное строение – состоят из сферических графитоподобных слоев углерода, вложенных друг в друга [1, 45].

По другим данным, структура стеклоуглерода представляет собой клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из

микроструктур, связанных углеродными связями различной кратности (рис. 1.12).

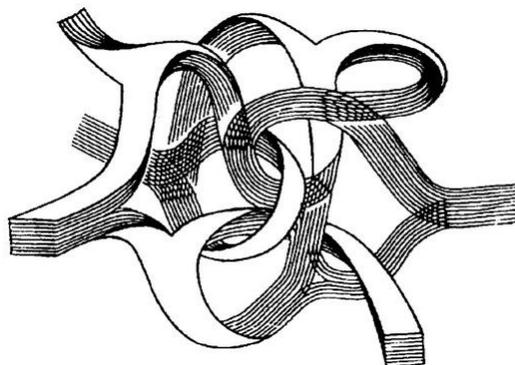


Рис. 1.12. Молекулярно-ленточная структура стеклоуглерода [46]

Рентгенография стеклоуглерода [6] показывает, что в нем очень велика доля аморфного углерода, атомы которого находятся в sp , sp^2 и sp^3 состояниях.

К характерным свойствам стеклоуглерода относят высокую прочность при низкой плотности, низкую проницаемость для жидкостей и газов, химическую инертность, высокую термостойкость [9].

1.1.4 Прочие аллотропные модификации углерода

Шварциты

Перечисленные выше модификации не исчерпывают всего многообразия аллотропов углерода. Высокий интерес у исследователей вызывают молекулы шварцона [47, 48]. Это фуллерены с отрицательной гауссовой кривизной (рис. 1.13). Шварцона характеризуются sp^2 гибридизацией атомов углерода.

Такие структуры образуются за счет встраивания в графеновую сетку семи- и восьмичленных колец, ответственных за образование участков с отрицательной кривизной [7, 47-48]. Кристаллические соединения, образованные из шварцонов – шварциты (аналогично фуллеритам).

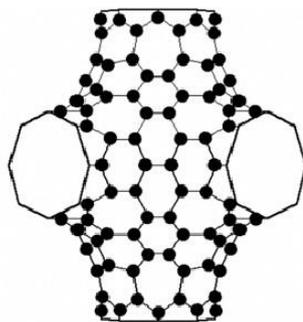


Рис. 1.13. Молекула шварцона [7]

Выделяют три группы шварцитов: Р-шварциты, D-шварциты и G-шварциты. D-структуры – это структуры, основанные на кристаллической решетке типа решетки алмаза. Р-структуры – это структуры, основанные на кубической решетке. Простейшие модели шварцитов D688, P688, G688 [47] содержат в себе 24, 48, 96 атомов на элементарную ячейку соответственно.

Расчеты, представленные в [47, 49] показали, что шварциты более стабильны, чем фуллериты C_{60} , при одинаковом абсолютном значении гауссовой кривизны. Стабильность достигается за счет того, что 7- и 8-членные кольца испытывают слабые механические напряжения вследствие того, что сохраняется sp^2 гибридизация графита.

Данное условие стабильности шварцитов предполагает также то, что они могут возникать в процессе синтеза фуллеритов [49]. Однако на текущий момент данное предположение не нашло экспериментального подтверждения. Тем не менее, в работе [49] описываются исследования пористого наноуглерода, состоящего из трехмерных сеток с отрицательной гауссовой кривизной, являющихся некоторым подобием кусочков, лент шварцита.

Хаекелиты

Открытие углеродных нанотрубок повлекло за собой множество теоретических исследований, направленных на моделирование нанотрубок с искаженной структурой исходной гексагональной графитовой сетки. Такие структуры образуются не только из шестичленных колец, но с

одновременным дополнительным включением пяти-, и семичленных элементов [48, 50]. Данное предположение основывалось на том, что введение в плоскую графитовую сетку пяти- и семичленных колец существенным образом меняет ее электронные свойства. Такая плоская сетка, образованная из одинакового числа пяти- и шестичленных колец, а также с некоторым количеством семичленных включений, может быть свернута в цилиндрическую трубку, которая в данном случае будет называться нанотрубкой типа «хаекелит» [49-51] (рис. 1.14).

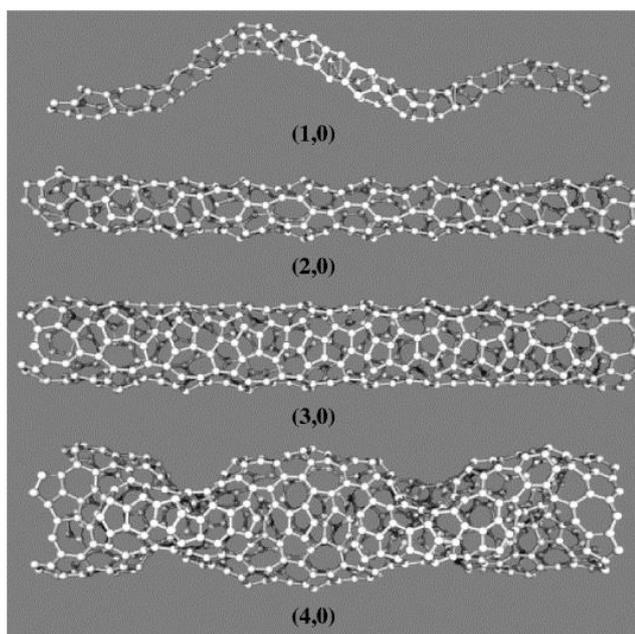


Рис. 1.14. Различные нанотрубки типа «хаекелит» [50]

Изучению нанотрубок типа «хаекелит» способствовал тот факт, что в локтевых соединениях нанотрубок различной хиральности [8] (см. далее в работе), также используется включение пяти- и семичленных колец.

Имеющие общее ребро пяти- и шестичленные кольца в хаекелитовых нанотрубках образуют периодически повторяющиеся азуленовые ячейки, которые совместно с дополнительными шести- и семичленными кольцами образуют плоскую азуленовую сетку [50-51] (рис. 1.15)

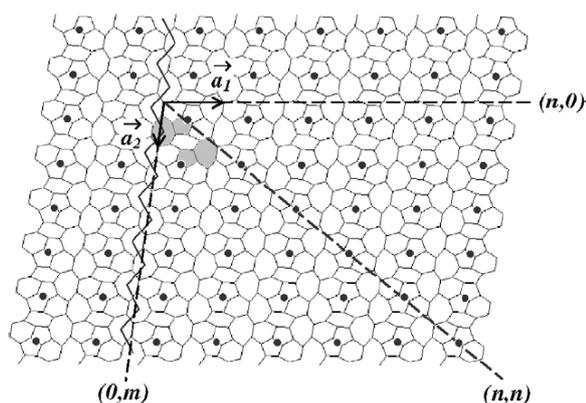


Рис. 1.15. Организация азуленовой сетки [50]

Были предложены три модели структуры хаекелитов [50, 52]:

- прямоугольная элементарная ячейка с четырьмя азуленовыми ячейками, шестичленных колец нет;
- гексагональная ячейка с тремя азуленовыми ячейками, шестичленных колец два;
- наклонная ячейка с двумя азуленовыми ячейками, шестичленных колец два;

Следует отметить, что 2D структура, которая впоследствии сворачивается в трубку, сама по себе нестабильна. В такой структуре присутствуют пары пятичленных колец, непосредственно соседствующие друг с другом (на рис. 1.17 эти соединения отмечены жирными точками). Эти соединения называются стрессорами, поскольку во всех трубчатых структурах, полученных из двумерных шаблонов, эти соединения находили в местах с наибольшей локальной кривизной, т.е. в местах наибольшей нагрузки. Каждая элементарная ячейка содержит в себе один стрессор. В нанотрубках стрессоры находятся в областях с выпуклой (положительные стрессоры) и вогнутой (отрицательные стрессоры) локальной кривизной.

Другое интересное свойство хаекелитовых сеток заключается в наличии мест соединения пар семиугольных колец (на рис. 1.17 одна из этих областей показана зигзагообразной линией). Эти линии семиугольников отделены стрессорными линиями. Они создают области с отрицательной кривизной гауссиана в нанотрубках.

Впоследствии, идея создания ячейки, состоящей из определенного числа азуленовых и шестичленных колец для формирования плоской сетки, легла в основу теоретических расчетов и модельных экспериментов по генерации различных тороидальных, спиральных, в виде жемчужных ожерелий, винтовых и т.д. нанотрубок [48, 53].

М-углерод

Известно, что без катализаторов графит может переходить в алмаз при давлении 15 ГПа, при этом температура должна быть очень высокой (порядка 2000 К). С другой стороны, если подвергать углерод воздействию такого давления при комнатной температуре, то происходят существенные изменения удельного электрического сопротивления, коэффициента пропускания, оптических свойств, рассеяния рентгеновских лучей, прочности и т.д.

С использованием современных алгоритмов предсказания кристаллических структур, была теоретически получена предполагаемая структура. Таким образом, это – некая промежуточная фаза между алмазом и лонсдейлитом, имеющая моноклинную структуру [54] (рис 1.16)

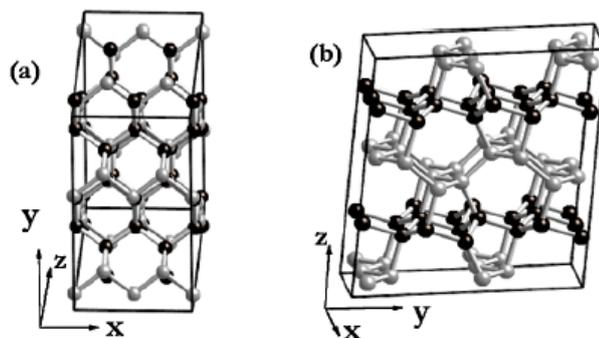


Рис. 1.16. Кристаллическая структура М-углерода с разных ракурсов
Черные и серые шарики показывают искривленные слои кристаллической решетки М-углерода [54].

Это низкоэнергетичный полиморф, являющийся диэлектриком [54], предпочтительнее графита при давлении 13.4 ГПа. При этом рассчитанное теоретически давление перехода 13.4 ГПа примерно соответствует 14 ГПа, наблюдаемому в экспериментах. Также подтвердились и предположения о

том, что графит, сжатый холодным способом, имеет моноклинную структуру. Данная форма углерода была названа М-углерод [54].

В кристалле М-углерода присутствует только трех направленная ковалентная связь с sp^3 гибридизацией. Наиболее поразительно, что у нового полиморфа высокая твердость. Он находится между двумя самыми твердыми материалами: кубическим нитридом бора (с-BN), успешно использующимся как аналог алмазного инструмента, и собственно алмазом. Твердость с-BN составляет 62.4 ГПа, М-углерода — 83,1 ГПа и алмаза — 94.4 ГПа.

Кроме приведенных выше экспериментально наблюдаемых и теоретически рассчитанных полиморфных углеродных модификаций, в настоящее время спрогнозированы и теоретически рассчитаны свойства и других возможных (гипотетических) углеродных фаз, таких как кубан, графан и т.п. [55-58], которые могут обладать весьма разнообразными и уникальными характеристиками. Уже проведены теоретические расчеты условий синтеза и стабильности данных структур.

§1.2. Структура, свойства и синтез углеродных нанотрубок (УНТ)

1.2.1. Структура УНТ

Классически идеальные углеродные нанотрубки (рис. 1.11) представляются в виде цилиндрических структур, свернутых таким образом, что полученная поверхность «выложена» правильными шестиугольниками, в вершинах которых располагаются атомы углерода [32-33, 59].

Задача классификации – одна из важных при изучении нанотрубок. При формировании УНТ самым важным является то, каким образом расположена исходная графитовая плоскость по отношению к оси будущей нанотрубки [2, 59]. Вторым важным критерием при классификации является число слоев нанотрубки и их взаимная ориентация [59]: выделяют однослойные, многослойные (различных типов) нанотрубки [32-33, 59-60], а также их сродки [4, 8, 60] (рис. 1.17).

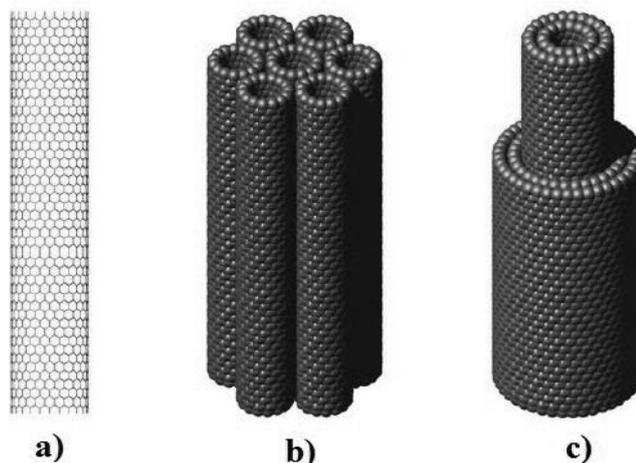


Рис. 1.17. Различные структуры углеродных нанотрубок:
 а) однослойные; б) сростки однослойных; в) многослойные [60];

Однослойная нанотрубка (ОУНТ) (рис. 1.17а) получается при сворачивании листа гексагонального графита толщиной в один атом (графен) [2, 61-62] определенным образом. При рассмотрении однослойных нанотрубок ключевым понятием является понятие хиральности [4, 8, 32-33, 59-65]. Хиральность характеризуется вектором хиральности [8, 61-65] $\vec{C}_h = n\vec{a} + m\vec{b}$ (рис. 1.18), который указывает местоположение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат таким образом, чтобы полученная структура оказалась бесшовной [65].

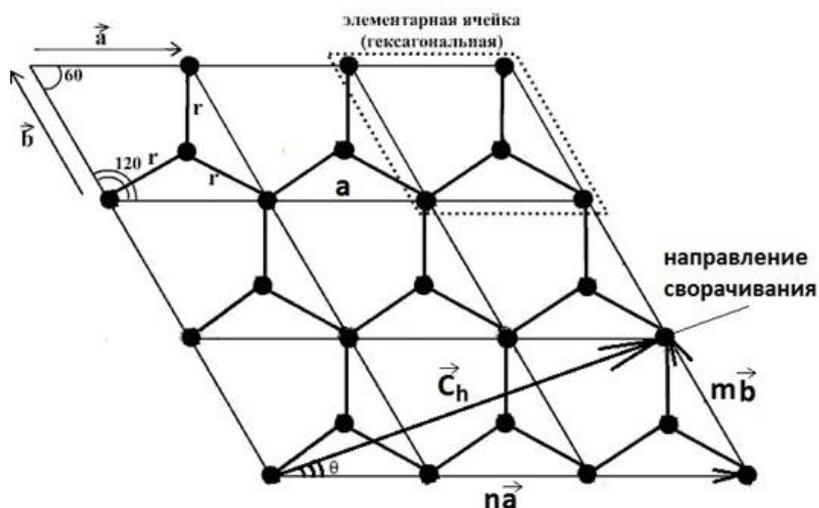


Рис. 1.18. Вектор хиральности при сворачивании графитовой сетки

Вектора \vec{a} и \vec{b} – это вектора элементарных трансляций в гексагональной графитовой сетке [11], а n и m – число элементарных трансляций вдоль данных векторов соответственно [2, 4, 62] (рис. 1.18). Числа (n, m) - индексы хиральности.

В зависимости от направления вектора хиральности в гексагональном графите, все нанотрубки делят на три типа [4, 8, 32-33, 62-65] (рис. 1.19):

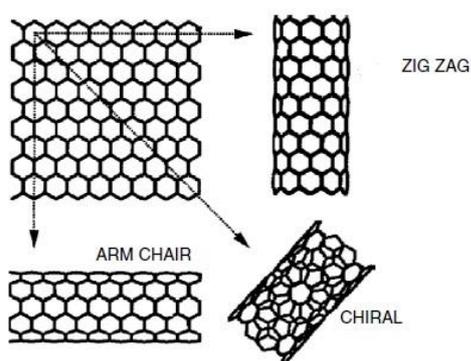


Рис. 1.19. Различные типы ОУНТ [8]

- «зиг-заг» (ZIGZAG), в случае, когда вектор хиральности параллелен кристаллографическому направлению (100);
- «кресло» (ARMCHAIR), в случае, когда вектор хиральности параллелен кристаллографическому направлению (210);
- «хиральные» (CHIRAL) во всех остальных случаях;

Первые два типа «идеальных» трубок также называют ахиральными [8, 61]. На рис. 1.20 приведены фотографии, сделанные с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), а также атомные модели основных типов УНТ.

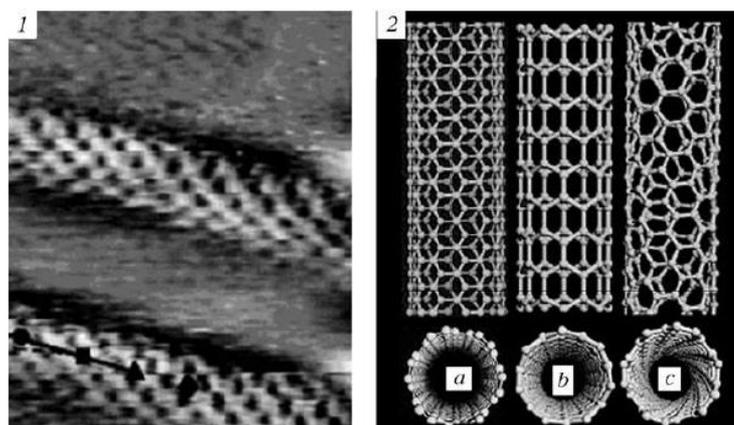


Рис. 1.20. СТМ изображение атомной структуры УНТ (1) и атомные модели основных конфигураций трубок (2):
 а) «кресло»; б) «зиг-заг»; в) хиральная [7];

Нанотрубки типа «зиг-заг» принято характеризовать набором индексов хиральности $(n, 0)$, нанотрубки типа «кресло» – $(2n, n)$, хиральные нанотрубки – (n, m) , где $n > 0, 0 < m < n/2$.

В качестве основной характеристики нанотрубок также применяют понятия угла и степени хиральности. Угол хиральности θ_h – это угол между кристаллографическим направлением (100) и вектором хиральности (рис. 1.18). Угол хиральности определяется по следующей формуле [62]:

$$\cos(\theta) = \frac{2n - m}{\sqrt{n^2 - nm + m^2}} \quad (1.1)$$

Так нанотрубки типа «зиг-заг» имеют угол хиральности $\theta_h = 0^\circ$; типа «кресло» – $\theta_h = 30^\circ$; хиральные – $0^\circ < \theta_h < 30^\circ$ [62-65].

Степень хиральности определяется по формуле:

$$K_{C_h} = m/n \quad (1.2)$$

Так, трубки типа «зиг-заг» имеют степень хиральности равную 0, типа «кресло» – 0.5, хиральные – от 0 до 0.5.

Базовыми геометрическими характеристикам ОУНТ являются их диаметр и длина. Диаметр вычисляется, исходя из модуля вектора хиральности \vec{C}_h , и определяется по следующей формуле [62]:

$$D = \sqrt{n^2 - nm + m^2} \frac{a}{\pi}, \quad (1.3)$$

где a – параметр гексагональной графитовой ячейки равный 2.46 Å (рис. 1.18). По причине того, что индексы хиральности (n, m) – это целые числа, то с учетом (1.3) оказывается, что диаметр нанотрубки принимает лишь дискретный набор значений.

При определении длины нанотрубки оперируют таким понятием как трансляционный вектор [63, 65] – это вектор минимальной длины, соединяющий два идентичных узла вдоль оси нанотрубки. Соответственно, длина нанотрубки составляет некоторое целое число длин трансляционного вектора. Длина трансляционного вектора определяется по следующей формуле [63-65]:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 - nm + m^2}}{\text{НОД}(2n - m, 2m - n)} \quad (1.4)$$

Здесь НОД – наибольший общий делитель двух чисел. Очевидно, что вектор трансляции также не является величиной произвольной: он принимает дискретный набор значений, зависящих от выбранной хиральности.

Можно условно изобразить минимальную ячейку графитовой сетки, используемой при формировании ОУНТ определенной хиральности (рис. 1.21).

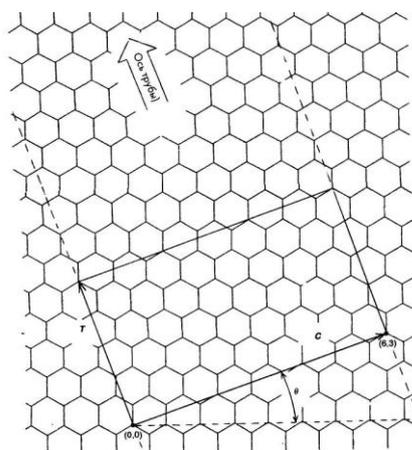


Рис. 1.21. Схема элементарной ячейки для нанотрубки (6,3) [63]

Таким образом, индексы хиральности являются ключевой характеристикой ОУНТ, определяющей все основные геометрические параметры.

Многослойные нанотрубки (МУНТ) (рис. 1.17с) формируются в результате сворачивания графитовой плоскости, при этом задействуются не один, а несколько слоев. МУНТ отличаются от однослойных бóльшим числом конфигураций и форм [66-67].

Возможные разновидности поперечной структуры МУНТ представлены на рис. 1.22.

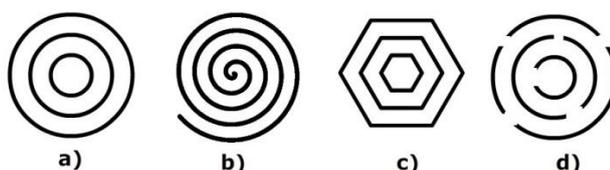


Рис. 1.22. Схематическое изображение поперечных сечений МУНТ различного типа: а) «русская матрешка»; б) «свиток»; в) в виде шестигранных призм; г) «папье-маше» [67]

Реализация того или иного типа структуры МУНТ зависит от метода и условий синтеза нанотрубок. Экспериментально реализуются преимущественно первые два типа структур (рис. 1.22а и рис. 1.22б). Результаты исследований, приведенные в [68] показывают, что наиболее типичной структурой является структура типа «русская матрешка» (рис. 1.22а), в которой трубки меньшего диаметра последовательно вложены в трубки большего диаметра.

Т.к. МУНТ можно представить как графит, свернутый определенным образом, то очевидно, что расстояние между соседними слоями должно быть того же порядка. Так, межслоевое расстояние в МУНТ должно находиться в допустимых для углеродных материалов (с sp^2 -гибридизацией) пределах. В гексагональном графите расстояние между соседними слоями равно 3.354\AA [66, 69-70]. В работе [70] показано, что, расстояние между слоями в МУНТ немного больше чем в графите за счет изгибов сеток, и находится в

диапазоне 3.4-3.6 Å. В более ранней работе [68] похожий результат объясняется тем, что при сворачивании сетки происходит искажение структуры, так что она отклоняется от идеальной в сторону турбостратной модели графита, характеризующейся бóльшим расстоянием между слоями. В дефектных нанотрубках межслоевое расстояние может оказаться еще больше полученного в [70]. При этом, данная величина может быть как постоянной, так и переменной в пределах всей нанотрубки.

На рис. 1.23 представлены фотографии в электронном микроскопе МУНТ, наблюдаемых их первооткрывателем Иидзимой [31].

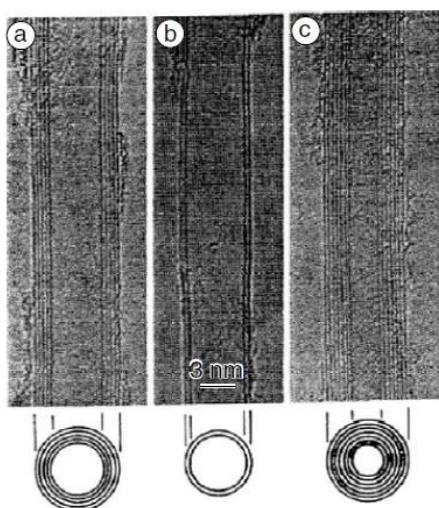


Рис. 1.23 Электронные микрофотографии нанотрубок [31], состоящих из а) 5 слоев; б) 2 слоев; в) 7 слоев;

На представленных снимках (рис. 1.23) видно, что межслоевое расстояние в различных МУНТ находится в одних и тех же пределах в пределах всей трубки.

В случае, когда МУНТ состоит из слоев одинаковой хиральности, расстояние между соседними слоями сохраняется. В [70] отмечено, что таких степеней хиральности лишь 5. Если же слои МУНТ представлены в виде трубок различной хиральности, то межслоевое расстояние будет величиной переменной. Это дополнительно приводит к тому, что отдельные слои трубки будут иметь различную длину (рис. 1.24).

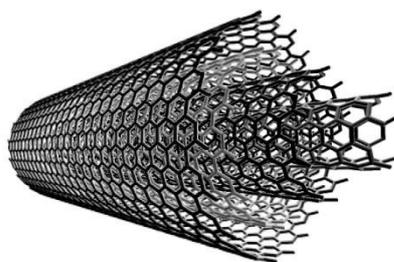


Рис. 1.24. МУНТ со слоями различной степени хиральности [7]

Нанотрубки в виде свитка [71-73] (рис. 1.24b) представляют собой незамкнутую структуру с непрерывно изменяющимся радиусом. При формировании «свитка», внутренний радиус каждого витка равен внешнему радиусу предыдущего [72-73]. Радиусы витков не могут быть произвольными – они также определяются индексами хиральности и принимают дискретный набор значений. Межслоевое расстояние в любой точке свитка одинаково для данной степени хиральности. Таким образом, хиральность отдельных витков должна быть одинаковой. В работе [71] проводились эксперименты по выращиванию МУНТ определенной хиральности, в результате которых полученные структуры оказались именно свиткообразными. Есть мнение [72, 74], что такие структуры сами по себе нестабильны, и требуют дополнительной энергии для сохранения формы. В [72] рассчитано, что стабильность может быть достигнута путем интеркаляции (присоединения) других (неуглеродных) атомов, например ОН-группы. А в [74] «свиток» небольшого внешнего радиуса может быть «встроен» в виде дефекта во внутреннюю область более стабильной «русской матрешки».

Другие структуры нанотрубок. Кроме описанных выше одиночных однослойных и многослойных нанотрубок в экспериментах наблюдается ряд других структур.

Экспериментально преимущественно наблюдаются плотноупакованные сростки из ОУНТ (рис. 1.17b), нежели одиночные ОУНТ [61, 75]. Проблема отделения нанотрубок из пучка – достаточно актуальна и не имеет вполне

определенного решения на текущий момент времени. Рост ОУНТ в виде сростков вызвало интерес к исследованиям так называемых «кристаллов» из однослойных нанотрубок [61, 76]. Так, в работе [76] исследовались массивы из ОУНТ различного диаметра. Оказалось, что в случае малых диаметров (порядка 1 нм), геометрия трубок в массиве практически не искажается, в то время как при больших величинах диаметра (около 2.5 нм и более) трубки оказались сплющены друг относительно друга под действием сил Ван-дер-Ваальса (рис. 1.25).

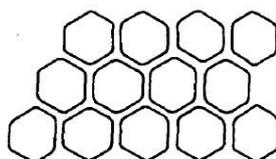


Рис. 1.25. Полигонизация нанотрубок в сростках [61]

Другая группа исследователей [77] рассматривала различные варианты упаковки нанотрубок в «кристалле». В итоге ими были рассмотрены варианты тетрагональной (рис. 1.26а) и гексагональной (рис. 1.26b) упаковки трубок.

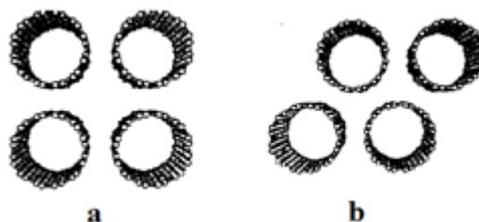


Рис. 1.26. Массивы однослойных нанотрубок: тетрагональная (а) и гексагональная (b) упаковка [77]

Кроме массивов однослойных нанотрубок экспериментально наблюдаются соединения ОУНТ различной хиральности в локтевые соединения [8, 64, 78-79]. Такие соединения возможны с включением в структуру в местах сгиба двух нанотрубок дополнительных пяти- (p) и семичленных (h) колец [8]. На рис. 1.27 показаны некоторые примеры таких локтевых структур.

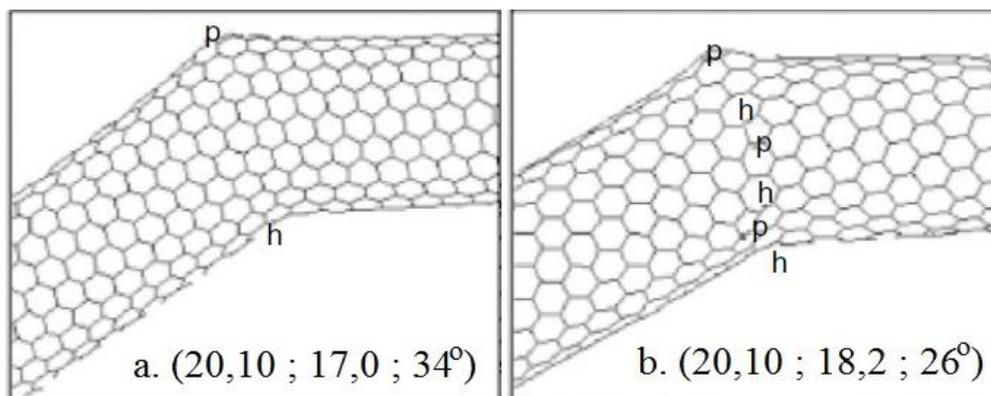


Рис. 1.27. Примеры локтевых соединений однослойных нанотрубок [8]

Так, например, трубки (20,10) и (17,0) могут быть соединены под углом 34° включением пентагона с внешней стороны и гептагона с внутренней стороны «локтя» (рис. 1.27а), в то время как трубки (20,10) и (18,2) соединяются под углом 26° с включением дефекта в виде трех пар пентагон-гептагон (рис. 1.27b) [8, 78-79]. В ряде случаев можно наблюдать соединения трубок разных хиральностей и, соответственно, диаметра без образования угла. Такое возможно, когда и пяти- и семичленные включения располагаются по одну сторону структуры (рис. 1.28) [78-79].

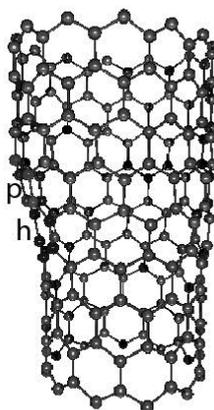


Рис. 1.28 Прямое (без изгибов) соединение двух нанотрубок [79]

1.2.2. Свойства УНТ

При рассмотрении свойств УНТ самым важным является то, что именно в нанотрубках наблюдается наиболее сильная взаимосвязь между их атомным строением и характеристиками [80].

Электронные свойства

Ключевая особенность ОУНТ, которая отражена во множестве работ и обзоров, например, в [8, 62, 80-82], является то, что данные структуры могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. Наличие того или иного типа проводимости зависит от соотношения индексов хиральности [62, 81-82]. На рис. 1.29 приведена классическая схема, описывающая проводимость нанотрубок различной хиральности.

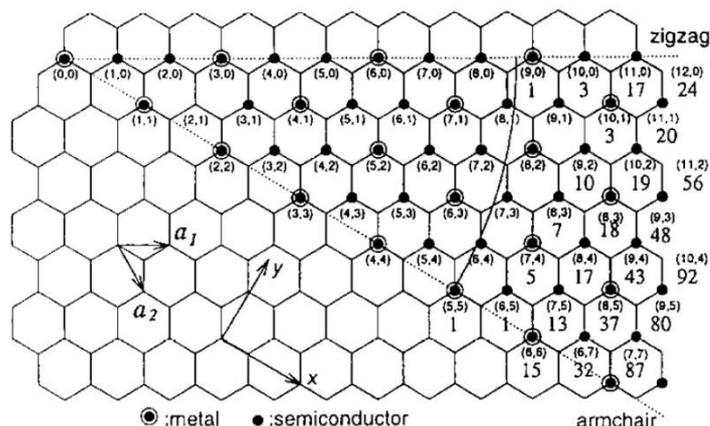


Рис. 1.29. Схема проводимости УНТ различной хиральности [62]

Следует отметить, что данная схема характеризует нанотрубки типа «кресло» набором индексов (n, n) , в то время как ранее в работе был введен набор индексов $(2n, n)$ для описания таких трубок. Разночтение связано с тем, что в англоязычной литературе угол между направлениями кристаллографических осей \vec{a} и \vec{b} выбирается равным 60° , в то время как классическая кристаллография, применяемая в данной работе, предполагает данный угол равным 120° (рис. 1.18). Для соответствия индексов хиральности, используемых в англоязычной литературе и используемых в данной работе, следует применять следующие формулы перехода:

$$n_{cl} = n_z + m_z; m_{cl} = m_z \quad (1.5)$$

, где (n_z, m_z) – индексы хиральности для ячейки с углом 60° , (n_{cl}, m_{cl}) – индексы хиральности для ячейки с углом 120° .

Так, нанотрубка будет обладать металлическим типом проводимости, если соотношение индексов хиральности $(n - 2m)$ будет кратно трем и

полупроводником, если нет [62-63, 80-82]. Таким образом, соотношение индексов хиральности влияет на величину ширины запрещенной зоны [8, 82]. Как отмечается в [81-82], с увеличением индексов хиральности, растет диаметр нанотрубки, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в полупроводниковых трубках. Тем не менее, ключевую роль играет именно хиральность. Так, к примеру, трубка (20, 9) имеет диаметр примерно равный диаметру «кресла» (20, 10), однако ширина запрещенной зоны у трубки (20, 9) соответствует полупроводнику, в то время как трубка (20, 10) является металлом [82].

Следует обратить внимание на то, что локтевые соединения нанотрубок позволяют создавать структуры с переменным типом проводимости [79]. Так, если соединить ОУНТ различной хиральности может возникнуть переход типа металл-полупроводник, что, несомненно, находит применение в современной электронике.

Механические свойства

УНТ обладают уникальными механическими свойствами [4, 8, 33, 64, 83-84]. Это вполне объяснимо тем, что σ -связь, действующая между атомами внутри сетки, достаточно сильная, чтобы ее разрушить.

Модуль Юнга для ОУНТ зависит от диаметра, частично хиральности и может достигать величин 1.25-1.5 ТПа. У сростков ОУНТ данная величина может быть ниже, порядка 0.5-1 ТПа. Для примера, у стали модуль Юнга равен около 200 ГПа. Расчеты и эксперименты с МУНТ показали, что для них модуль Юнга оказывается в пределах 500-1000 ГПа [66, 83-86]. Однако в ряде экспериментальных работ наблюдаются сообщения и о более высоких значениях модуля Юнга для УНТ.

Одним из ключевых механических свойств УНТ является высокая эластичность [84]. На рис. 1.30 показано, как массив вертикально ориентированных нанотрубок почти полностью восстанавливает свою форму

после сжатия до толщины, составляющей 15-20% от исходной, а затем снятия нагрузки.

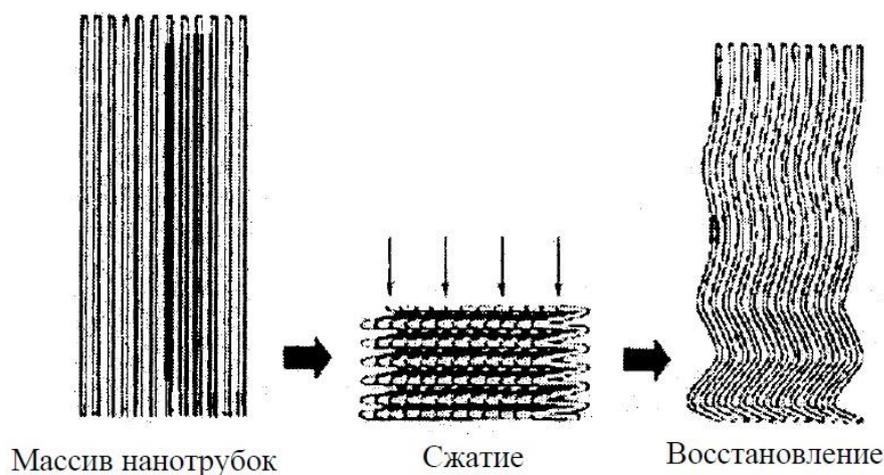


Рис. 1.30 Иллюстрация характера вертикального сжатия УНТ [83]

Измерения, выполненные в [87] показали, что после каждого сжатия УНТ восстанавливают свою начальную толщину в конце каждого цикла. Так, за 1000 циклов сжатия толщина пленки "леса" уменьшалась с 860 до 720 мкм. Скорость возвратного движения вершин УНТ при снятии нагрузки составляет 2 мм/с, что существенно больше аналогичного времени, характерного для восстановления пенистых полимерных материалов.

При растяжении, величина упругой деформации нанотрубок может достигать 15-20% без разрушения структуры [84, 88], в то время как большинство твердых материалов выдерживают деформацию растяжения до 1-2%. Оказалось, что энергия деформации в УНТ обратно пропорциональна квадрату радиуса. Т.е., чем толще нанотрубка, тем она более устойчива к воздействию деформирующей силы. Для многослойных нанотрубок характерен следующий эффект: при растяжении трубка не разрушается, а происходит смещение слоев друг относительно друга за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Механизм разрушения нанотрубок очень сильно зависит от температуры. При температуре более 2000°C возникает эффект сверхпластичности [89]: УНТ может растягиваться до 280% с одновременным 15-кратным уменьшением диаметра. Данный эффект связан

с возникновением и перемещением довольно пластичных изгибов, деформаций структуры.

В таблице 1.2. кратко представлены основные механические свойства углеродных нанотрубок в сравнении с другими материалами.

Особую роль играет то, что УНТ имеют низкую плотность, что является прекрасной основой для использования нанотрубок в создании легких, но чрезвычайно прочных, и в то же время пластичных, материалов.

Таблица 1.2

Механические свойства некоторых углеродных материалов и сравнение со сталью [66]

Характеристика	Графит	Углерод. волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0.4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	200
Удельная прочность, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0.05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Капиллярные свойства и заполнение нанотрубок

Еще одним интересным свойством оказалось возможность заполнения внутренних полостей нанотрубок. Данная возможность может быть применена как для использования УНТ в качестве «сосудов», для хранения различных веществ в жидкой фазе, особенно химически опасных [8, 90], так и в качестве области, обеспечивающий стабильный рост и получение различных объектов нанометрового масштаба [91].

Для того чтобы наблюдать капиллярные эффекты необходимо раскрыть закрытые нанотрубки [90, 92]. Капиллярные явления впервые наблюдались как эффект втягивания расплавленного свинца внутрь нанотрубки [8, 90]. В результате исследований была обнаружена связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Выяснилось, что жидкость проникает в канал нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не превышает 200 мН/м. Поэтому зачастую для ввода веществ используют различного рода растворители. Нанотрубки проявляют гидрофобную сущность и не смачиваются большинством водных растворов. Соответствующие эксперименты по заполнению нанотрубок были проведены, например, в [90-92]. Заполнение нанотрубок может сопровождаться как в процессе их синтеза, так и после (путем открытия и заполнения). Заполнение может быть как полным (по всей длине канала), так и частичным: это зависит от условий процесса и выбора «наполнителя» [8].

Кроме приведенных наиболее интересных свойств углеродных нанотрубок, имеются достаточно уникальные, нашедшие свое применение в различных областях оптические, химические, магнитные, тепловые, сорбционные и т.д. свойства. Однако в данной работе мы не будем акцентировать на них особого внимания. Данные характеристики наиболее подробно описываются, например, в [8, 64], а также в обзорах [67, 80] и др.

Следует отметить, что получаемые структуры по морфологии и свойствам зависят от метода их получения. Углеродные нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов при повышенных температурах [4, 59]. Условия, способствующие подобным превращениям весьма разнообразны, соответственно, методов также достаточно много [8, 59, 66, 80].

К основным методам получения нанотрубок в количествах, достаточных для исследований, относят электродуговой, метод лазерной абляции и метод химического разложения углеводородов (CVD).

При электродуговом синтезе УНТ [8, 52, 93] происходит испарение графитового стержня (электрода) в дуге при высокой температуре (4000°C) с осаждением продуктов горения на стенках охлаждаемой камеры. При таком способе получают МУНТ, преимущественно типа «русская матрешка». Для улучшения выхода продукта применяют различного рода катализаторы [59] (Fe, Ni, Co и т.д.).

Метод лазерной абляции, аналогично электродуговому способу синтеза УНТ, также является высокотемпературным [8, 94]. В данном случае применяется лазерное облучение графитовой поверхности в инертном газе, в результате чего образуется горящий светящийся факел, окруженный более холодным газом, что создает условия для быстрого охлаждения паров и образования трубок. Продукты термического распыления графита осаждаются на стенках водоохлаждаемого коллектора. Использование катализаторов способствует получению преимущественно ОУНТ [59].

В основе CVD метода [8, 95] лежит каталитический распад углеводорода с выделением атомов чистого углерода. Полученный углерод осаждается на катализаторе, образуя многослойные нанотрубки. В качестве катализатора используется мелкодисперсный металлический порошок. Отличительная особенность метода – возможность синтеза различных по конфигурациям нанотрубок (однослойные, многослойные свитки, многослойные матрешки и т.д.) [32].

Кроме приведенных выше способов синтеза УНТ, существует ряд различных их модификаций, а также множество других методов.

1.2.3. Дифракционные исследования структуры УНТ

Существует достаточно большое количество методов исследования углеродных наноматериалов, в частности нанотрубок. На данный момент

наиболее часто используемыми являются рентгеновская и нейтронная дифрактометрия, атомная силовая, сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света и некоторые другие [32].

Большинство используемых методов оказываются применимы для исследования большого количества нанотрубок с несильно отличающимися структурными параметрами. В результате получают усредненные геометрические характеристики, в то время как определение характеристик индивидуальных объектов оказывается затрудненным. Так, в частности, при исследовании сростков однослойных нанотрубок определяются средние взвешенные характеристики таких жгутов [32], в то время как в данных сростках присутствуют УНТ несколько отличных структурных параметров. К примеру, авторы [96] полагали, что получаемые в результате электродугового синтеза сростки ОУНТ состоят из одинаковых нанотрубок диаметра примерно 1.36 нм (предположительно это трубки (20, 10)). Позднее оказалось, что диаметр трубок в таких пучках не постоянен, а может варьироваться в пределах от 1.1 до 1.5 нм. При этом нанотрубки внутри одного сростка все же отличаются не настолько сильно, как нанотрубки, принадлежащие разным жгутам, полученным пусть в одном и том же эксперименте.

Одним из наиболее используемых методов исследований материалов является рентгеновская дифракция. Данный метод является прямым методом исследования и позволяет получить подробную информацию о структурных особенностях исследуемых объектов, без чего невозможно их практическое применение.

Дифракционные исследования углеродных нанотрубок были произведены практически сразу же после их открытия. Результаты одних из ранних рентгеновских исследований приводятся в работе [97]. На рис. 1.31 приведена полученная исследователями дифракционная картина.

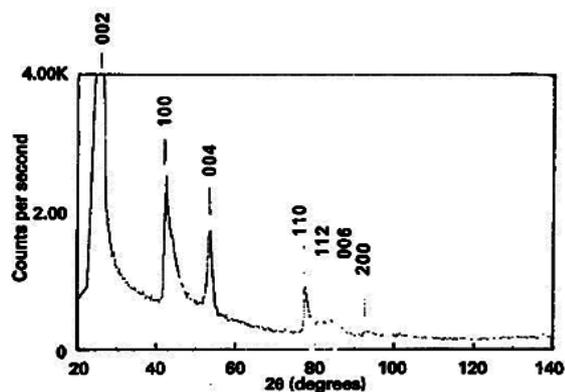


Рис. 1.31. Дифракционная картина от УНТ [97]

В работе отмечены характерные интерференционные максимумы и соответствующие им индексы отражений. Также проанализировано отличие рентгенограмм УНТ и графита, заключающееся в гораздо меньшем числе максимумов на дифракционных картинах УНТ.

В работе [98] приводятся результаты экспериментальных исследований УНТ, и производится сравнение их рентгенограмм с уже имеющимися на тот момент данными модельных расчетов для графитоподобных материалов (рис. 1.32).

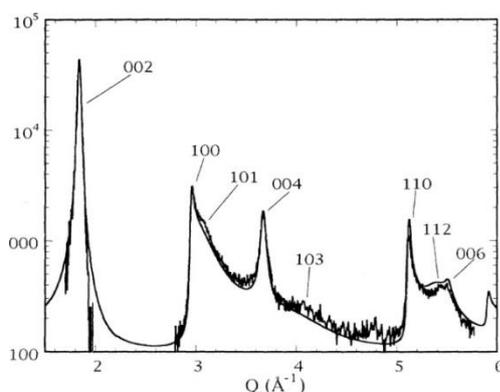


Рис. 1.32. Дифракционная картина образца УНТ (кривая с шумами) и результат расчета для модели разориентированных графитовых слоев (гладкая кривая) [98]

В работе [98] отмечено, что на картинах рассеяния для МУНТ имеют место интерференционные максимумы типа (001), в то время как на рентгенограммах ОУНТ их быть не должно.

В последующих работах рентгеновский эксперимент в основном производится в сочетании с другими, перечисленными ранее, методами исследований. Анализ работ [34-36] показал, что, ввиду схожести рентгенограмм для УНТ и разориентированных слоев графита (турбостратного графит), к исследованиям последнего, стал появляться особый интерес.

Более тщательный анализ рентгенограмм от УНТ был проведен в работах [99-100]. В [99] определялось влияние упорядоченности структуры (характера выровненности УНТ [101] в образце) на получаемую дифракционную картину. Авторы [99] приходят к интересному выводу, что чем более упорядочены УНТ в образце, тем максимум (002) оказывается ниже, а сама рентгенограмма имеет более «аморфный» вид. В [100] авторы проводят уже не только экспериментальные исследования ряда образцов УНТ, но и расчет модельных рентгенограмм, которые могут соответствовать дифракционным картинам от имеющихся объектов. В основе модельного расчета лежит уже применяемая ранее в [35] классическая формула Дебая. На рис. 1.33 приведен результат таких расчетов.

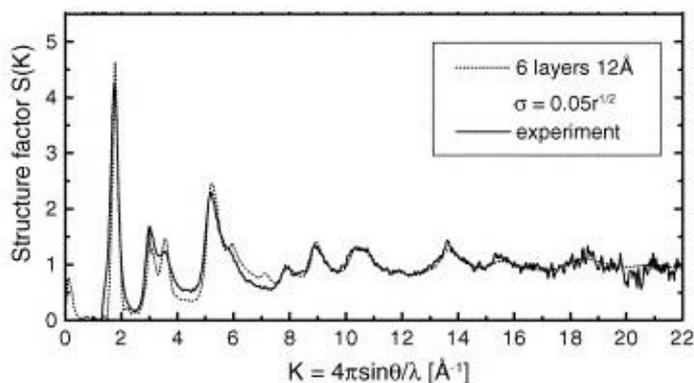


Рис. 1.33. Сравнение экспериментальной и модельной рентгенограмм образца УНТ [100]

Анализируя представленные выше работы, а также ряд других [6, 27, 38] рентгенографических исследований УНТ, можно выявить ряд очевидных трудностей, с которыми сталкивались и сталкиваются до сих пор

экспериментаторы при изучении углеродных нанотрубок методом рентгеноструктурного анализа. Данные проблемы затрагиваются в работах [5] и [102-104], но особенно выделяются в [105-106].

Во-первых, углеродные нанотрубки дают рентгеноаморфную картину рассеяния. Исследование аморфных материалов рентгенографическими методами является далеко нетривиальной задачей [5, 103, 105-106]. При изучении поликристаллов, дифрактограммы имеют резкие брэгговские пики [104-106]. В этом случае восстановление структуры осуществляется стандартными методами кристаллографии [5, 104], в том числе с применением различного рода кристаллографических баз данных [5].

Однако анализ результатов рассеяния на квазиаморфных материалах, для которых имеет место ближний порядок в расположении атомов, имеются сложности, связанные с существенным отклонением получаемых картин от дифрактограмм для поликристаллов. Получаемые широкие максимумы нельзя трактовать как брэгговские, рентгенограммы содержат недостаточно информации для полного восстановления структуры [104-106]. Поэтому необходима выработка каких-то дополнительных критериев, по которым имелась бы возможность производить расшифровку структуры таких веществ [105-106].

Во-вторых, в работах [5, 105-106] дополнительно отмечена проблема связанная с тем, как отличить картину рассеяния аморфного объекта от картины рассеяния ультрамелкодисперсного кристаллического материала. В дополнение к этому для нанокристаллических веществ оказывается затруднительным определение того, как взаимная ориентация (расположение) наночастиц влияет на получаемую рентгенограмму [105-106]. Данная проблема при исследовании сростков УНТ, образующих с определенной долей схожести «псевдо молекулярный кристалл», встречается и в работе [102].

Далее, в работе [103] также указано, что дифракционная картина УНТ с определенной долей сходства напоминает рентгенограммы неупорядоченных

углеродных материалов – шунгита, антрацита, стеклоуглерода и т.д. В связи с этим необходимы какие-то определенные качественные и количественные критерии по идентификации, разграничению различных углеродных структур, находящихся в некристаллическом состоянии.

В качестве возможного решения данной проблемы в работах [5, 104], а также [105-110] предлагается восстанавливать исследуемые наноструктуры имеющимися вычислительными методами. Для этого должно производиться сравнение экспериментально полученных рентгенограмм с теоретически рассчитанными дифракционными картинками от соответствующих моделей. При этом данные численные модели не являются какими-то примитивными представлениями одной элементарной ячейки (как в кристалле) – они должны представлять собой целый комплекс, описывающий взаимное расположение достаточно большого числа (сотни, тысячи и больше) атомов структуры [105-106, 110]. В качестве теоретической основы при расчете модельных рентгенограмм, предлагается использовать уже упоминаемую ранее в [35, 100] методику Дебая, но применительно к углеродным структурам [6, 110], дающим рентгеноаморфную картину рассеяния. В качестве сравниваемых картин рассеяния предлагается выбрать функции распределения интенсивности рассеяния, а также распределение суммы парных функций [5, 104, 106, 110].

В работах [104, 106-108] были разработаны компьютерные программы для построения теоретических моделей и расчета соответствующих дифракционных картин рассеяния для УНТ. Однако применяемый авторами подход в нашем случае оказался неприменим. Во-первых, авторы указанных работ производят расчет и сравнение дифрактограмм в областях малоуглового рассеяния, в то время как на наш взгляд, наиболее информативными являются другие области рентгенограмм. Также в работах было установлено, что получаемые осажденные пленки в Токамак Т-10 содержат, в основном, графитоподобные материалы, а не углеродные нанотрубки или их сростки. Дополнительно в работе [104] делается упор на

то, что такая методика расчета требует существенных вычислительных ресурсов с применением графических процессоров типа Nvidia CUDA. В то же время, достаточно большое число исследователей при моделировании используют обычные персональные компьютеры. Соответственно, необходимо более универсальное, менее требовательное программное обеспечение (ПО).

Анализ работы [73] показал, что автору удалось разработать алгоритмы, которые, по всей вероятности, позволяют выполнять построение модельных УНТ различных конфигураций. Однако, на основе представленных в работе данных, восстановить описанные алгоритмы и соответствующие программы моделирования для их практического применения оказалось невозможным, как и при рассмотрении работ [107-109]. К тому же, в работе производится сопоставление и анализ дифракционных картин в областях малых углов при величинах дифракционного вектора $S < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$.

При рассмотрении работы [111], выяснилось, что в ней достаточно подробно описывается методика построения и алгоритм работы разработанной программы формирования моделей нанотрубок. Программа написана на языке Java, поэтому ее в некотором роде можно назвать универсальной. Самый существенный недостаток алгоритма заключается в том, что реализуется построение моделей только однослойных нанотрубок. Дополнительно нужно отметить то, что алгоритм построен с использованием неклассической системы кристаллографических осей (формула (1.5)), а также то, что в качестве выходного файла формируется файл формата *.HIN (для программы HyperChem). Это приводит к дополнительным проблемам по использованию получаемых результатов.

Анализ алгоритмов и разработанных на их основе программ других авторов не привел к оптимальному решению. Все рассмотренные средства имели различные недостатки: закрытость программ, отсутствие кроссплатформенности, допустимость построения моделей УНТ лишь ограниченных характеристик, несоблюдение особенностей геометрии и

симметрии нанотрубок (таких как величина межслоевого расстояния, дискретность радиуса и длины УНТ, и т.п.), приводимые в [62-64] и др. работах.

Поэтому весьма актуальной является задача разработки собственных универсальных алгоритмов (и компьютерных программ на их основе) для построения моделей атомных конфигураций углеродных нанотрубок любых допустимых (с точки зрения особенностей их геометрии и симметрии) конфигураций.

Дополнительно следует отметить, что упоминаемые ранее в работах картины рассеяния (модельные и экспериментальные), приведены лишь как частные случаи исследования и моделирования УНТ. В работах отсутствует системность, последовательность в исследованиях; работы носят фрагментарный характер. В результате так и не сформированы принципы и методики проведения рентгенографического эксперимента по изучению углеродных материалов в некристаллическом состоянии, в частности, углеродных нанотрубок.

Идентификация УНТ в исследуемом образце углеродного материала, а также оценка их характеристик (качественных и количественных) дифракционными методами исследования является весьма сложной задачей, в настоящее время не имеющей определенного решения. В литературе нет данных о результатах комплексных дифракционных исследований структуры УНТ, описании характерных особенностей нанотрубок различных характеристик, проявляющихся на получаемых рентгенограммах. Ввиду этого, разработка методики анализа дифракционных картин от нанотрубок является весьма важной задачей. В качестве основы предлагается совместное использование рентгенографического эксперимента и компьютерного моделирования атомной структуры [5, 6, 105-106, 110].

Глава 2. Методика эксперимента

§2.1. Расчет координат атомов ряда углеродных структур в некристаллическом состоянии

Отметим, что в данной работе использовались, и будут использоваться в дальнейшем индексы хиральности в рамках классической кристаллографии (см. *Раздел 1.2.2*, формула (1.5)).

2.1.1 Расчет координат атомов однослойных ахиральных УНТ

Алгоритм формирования координат атомов в ОУНТ путем простого сворачивания графена в круговой цилиндр легко реализуется в случае ахиральных трубок. Основная идея – прямой пересчет координат атомов исходной графеновой сетки, отдаленно напоминающий расчет, выполненный в [111], в случае ее сворачивания в цилиндр вдоль кристаллографических направлений (100) или (210). Именно при сворачивании сетки вдоль данных направлений сохраняется правильная графитовая структура: трубка формируется без скручиваний, в виде набора концентрических колец.

В случае трубок типа «зиг-заг» ось цилиндра оказывается перпендикулярна направлению (100), в случае «кресла» – направлению (210) решетки графита (рис. 2.1).

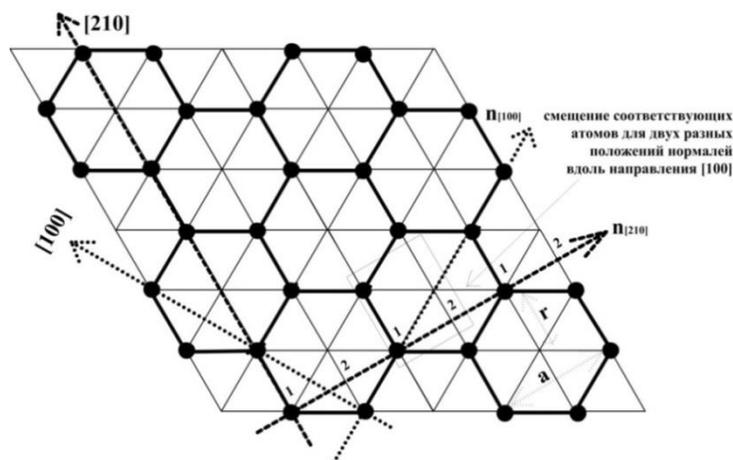


Рис. 2.1. Простое сворачивание для получения ахиральных УНТ

Для замыкания сетки необходимо, чтобы атомы углерода на соединяемых краях, имеющие две кристаллографически неэквивалентные позиции в элементарной ячейке – $(0,0,0)$ и $(1/3,2/3,0)$, совпали друг с другом по типу позиции. Атомы должны находиться на поверхности кругового цилиндра, соответственно, атомы углерода и центры гексагональных колец, лежащие на окружности, должны образовывать правильный многоугольник.

Механизм сворачивания графенового листа включает в себя две операции: поворот вокруг и сдвиг вдоль оси формируемой структуры. Поворот применяется при получении очередного витка, а за счет сдвига трубка «вырастает» в длину. При формировании ахиральных УНТ данные операции применяются раздельно и независимо друг от друга.

Рассмотрим процесс формирования ахиральных нанотрубок путем простого сворачивания на примере трубок типа «кресло».

При формировании таких трубок атомы углерода расположены на расстояниях 2.46 \AA друг от друга вдоль оси трубки (нормали к направлению (210)) (рис. 2.1). Вдоль направления сворачивания (вектор (210)) расположение атомов имеет более сложный характер. Порядок чередования атомов и вакансий в узлах сетки следующий:

- для витков, характеризующихся положением 1 вдоль оси трубки (рис. 2.1) в каждом третьем узле сетки (из трех подряд идущих) имеется вакансия (нет атома);
- для витков, характеризующихся положением 2 вдоль оси трубки (рис. 2.1) в каждом первом узле сетки (из трех подряд идущих) имеется вакансия; при этом положениях всех узлов смещены вдоль данного направления на $r/2$ по сравнению с положением 1.

На каждом шаге образуется правильный многоугольник, вершины которого – узлы сетки, а сторона равна r . Данный многоугольник можно рассматривать как многоугольник, вписанный в окружность, радиус которой – радиус нанотрубки. Исходя из того, что величина ребра многоугольника фиксирована, понятно, что многоугольник не может быть абсолютно

произвольным, и, соответственно, такая окружность также не может иметь абсолютно произвольный радиус. Этот факт и определяет дискретность изменения радиуса нанотрубки.

Минимально возможный радиус ОУНТ «кресло» равен $\sim 0.68\text{\AA}$, рассчитывается из условия:

$$3 * r = 2 * \pi * r_{min} , \quad (2.1)$$

где правая часть выражения (2.1) описывает длину окружности (характеризуется радиусом нанотрубки), а левая – периметр вписанного в данную окружность равностороннего треугольника (минимально возможный правильный многоугольник, образующийся при сворачивании сетки); в пределе левая и правая часть должны быть максимально близки.

Представленная дискретность изменения радиуса трубки позволяет ввести дополнительную характеристику – «номер нанотрубки». «Номер нанотрубки» – это отношение текущего радиуса трубки $R_{тек}$ к минимально возможному радиусу r_{min} . Фактически «номер» определяет количество узлов сетки, задействованных в формировании одного кольца нанотрубки.

При сворачивании сетки в кольцо (рис.2.1), производится пересчет координат атомов в каждом узле (где они имеются). При расчете очередного узла, учитывается его «поворот» на некоторый угол α , относительно предыдущего рассчитанного узла (рис. 2.2).

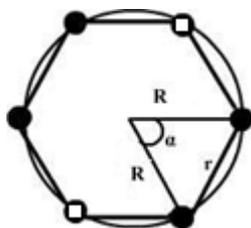


Рис. 2.2. Один виток нанотрубки:

- закрашенные точки – узлы, содержащие атомы;
- полые точки – отсутствие атома в узле;

Величина этого угла поворота определяется количеством вершин получаемого многоугольника, и, соответственно, радиусом нанотрубки (рис. 2.2):

$$\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{r/2}{R} \rightarrow \alpha = 2\arcsin\left(\frac{r}{2R}\right) \quad (2.2)$$

Для направлений 2 (рис. 2.1), дополнительному смещению соответствует поворот на добавочный угол α_0 (рис. 2.3).

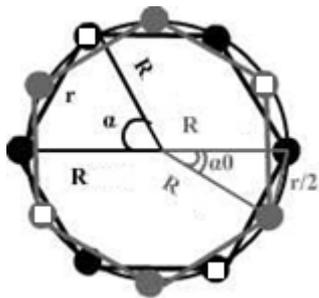


Рис. 2.3. Два соседних витка нанотрубки:

- закрашенные точки – узлы, содержащие атомы (черные – для направления 1, серые – для направления 2);
- полые точки – отсутствие атома в узле;

Величина добавочного угла может быть вычислена аналогично (2.2) из следующего соотношения (рис. 2.3):

$$\sin\left(\frac{\alpha_0}{2}\right) = \frac{(r/2)/2}{R} \rightarrow \alpha_0 = 2\arcsin\left(\frac{r}{4R}\right) \quad (2.3)$$

Так, исходя из радиуса формируемой ОУНТ, по формулам 2.2 и 2.3, с учетом положения каждого узла сворачиваемой сетки, рассчитываются углы поворота для каждого из них.

Операция сдвига применяется для движения вдоль оси нанотрубки, т.е. по ее длине, которая также должна быть задана заранее.

В результате расчета положения каждого узла получается набор координат атомов в цилиндрической системе координат: R – радиус нанотрубки, одинаковый для каждого атома/узла; α – текущий угол поворота вокруг оси; H (высота) – положение вдоль оси нанотрубки. Для пересчета координат из цилиндрической системы координат в декартову систему координат ось трубки принимается за ось x . Используя известные формулы перехода между системами координат, легко рассчитываются координаты по осям y и z . Таким образом:

$$\begin{aligned} x &= H; \\ y &= R \cdot \sin(\alpha); \\ z &= R \cdot \cos(\alpha); \end{aligned} \quad (2.4)$$

По полученным на всех этапах сворачивания (т.е. по всей длине нанотрубки) координатам (x, y, z) строится трехмерное распределение

атомов, которое и будет представлять собой модель ОУНТ типа «кресло» заданных радиуса и длины.

Расчет координат атомов путем простого сворачивания графитовой сетки для формирования ОУНТ типа «зиг-заг» производится аналогичным образом, за исключением выбора кристаллографического направления и нормали к нему и, соответственно, определения характера расположения атомов (рис. 2.1).

2.1.2 Расчет координат атомов однослойных УНТ произвольной конфигурации

При построении моделей хиральных нанотрубок порядок расположения атомов имеет более сложный характер, чем в случае ахиральных трубок. В данном случае основными параметрами, используемым при построении моделей, являются индексы хиральности (n, m).

При построении ахиральной трубки, в результате сворачивания вектор хиральности \vec{C}_h (рис. 1.20) замыкается, т.е. его конец точно совмещается с началом с образованием одного замкнутого кругового витка. Таким образом, происходит совмещение двух эквивалентных позиций в сетке.

Если формируемая нанотрубка является хиральной, то вместо одного витка образуется своего рода спираль, намотанная на ось нанотрубки. При этом начало и конец данной спирали (вне зависимости от количества полученных витков) являются эквивалентными положениями узлов сетки.

Модуль вектора хиральности определяет длину одного такого витка [62]:

$$L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 - nm + m^2}, \quad (2.5)$$

где a – параметр гексагональной ячейки равный 2.46 Å.

Из формулы для длины окружности, можно определить, что диаметр нанотрубки будет вычисляться по формуле (1.3).

Индексы хиральности – целые числа. Соответственно, в нанотрубках одинаковой степени хиральности (формула (1.2)) соответствующие индексы

кратны между собой. В этой связи введенный ранее в *Разделе 2.1.1* «номер нанотрубки» можно определить более общим понятием: это наибольший общий делитель (НОД) индексов хиральности [62]:

$$d = \text{НОД}(n, m) \quad (2.6)$$

Таким образом, «номер нанотрубки» и степень хиральности определяют дискретность изменения диаметра ОУНТ.

«Номер нанотрубки» d – один из множества параметров, определяющих основные операции симметрии [62-65] и правила построения хиральных нанотрубок. Следующим производным от d параметром симметрии является производный параметр d_R , вычисляемый по формуле [62]:

$$d_R = \text{НОД}(2n - m, 2m - n) \quad (2.7)$$

Аналогично диаметру, длина нанотрубки также не может быть абсолютно произвольной. Это связано с тем, что вдоль ее оси также имеется целое число ячеек графитовой сетки между двумя эквивалентными узлами, которое определяет «мотив», или уникальный, неповторяемый характер расположения атомов по длине УНТ. Нанотрубка состоит из целой последовательности таких «мотивов». Длина УНТ определяется трансляционным вектором $\vec{T} = t_1 \vec{a} + t_2 \vec{b}$ (перпендикулярным вектору хиральности) (рис. 2.4), который характеризует минимальную трансляцию (шаг) вдоль оси нанотрубки.

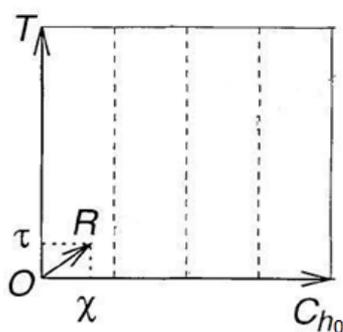


Рис. 2.4. Минимальная область «сетки», используемая для формирования нанотрубки

При этом коэффициенты t_1 , t_2 и длина вектора \vec{T} определяются следующим образом [62]:

$$t_1 = \frac{2m - n}{d_R}; t_2 = -\frac{2n - m}{d_R}; |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} \quad (2.8)$$

Таким образом, после определения вектора \vec{C}_{h0} , соответствующего минимальным индексам трубки данной степени хиральности, и вектора единичной трансляции \vec{T} (рис. 2.4.), в гексагональной сетке можно выделить прямоугольную область, ограниченную данными векторами – так называемую «элементарную трансляционную ячейку» (рис. 1.21, рис. 2.4). При транслировании данной ячейки вдоль направления \vec{C}_{h0} , получается часть гексагональной сетки, при сворачивании которой можно сформировать нанотрубку бóльшего радиуса. При транслировании данной ячейки вдоль направления \vec{T} получается часть гексагональной сетки, при сворачивании которой можно сформировать нанотрубку бóльшей длины.

Область, ограниченная векторами хиральности \vec{C}_h и вектором, характеризующим длину нанотрубки, содержит N гексагональных колец, где N находится из следующего соотношения [62]:

$$N = \frac{2(n^2 - nm + m^2)}{d_R} \quad (2.9)$$

Для расчета остальных параметров симметрии (которые определяют процедуру сворачивания) необходимо найти вектор симметрии $\vec{R} = p\vec{a} + q\vec{b}$ (рис. 2.4). Параметры p и q вычисляются из следующих соотношений:

$$d = np - tq; 0 \leq p \leq n/d; 0 \leq q \leq m/d, \quad (2.10)$$

где d рассчитывается по (2.6).

Вместо вектора симметрии для удобства математических расчетов, используют базовые операции симметрии: поворот и сдвиг. В отличие от простого расчета координат ОУНТ, в случае хиральной нанотрубки данные операции осуществляются одновременно, так что $R = (\psi, \tau)$ (рис. 2.4), где:

$$\tau = \frac{dT}{N}; \psi = 2\pi \frac{M}{N} \text{ или } (\chi = \frac{\psi L}{2\pi}) \quad (2.11)$$

Здесь: τ – смещение вдоль оси трубки, ψ – угол поворота вокруг оси трубки, χ – смещение вдоль вектора хиральности, соответствующее углу поворота ψ , а M – число оборотов на 360 градусов вокруг оси трубки, определяемое из соотношения [62]:

$$M = [(2n - m)p + (2m - n)q]/d_R \quad (2.12)$$

При построении нанотрубки типа «зиг-заг» параметры симметрии p и q равняются 1, что приводит к значению $M=1$.

Приведенные выше соотношения являются основой для расчета координат атомов в ОУНТ произвольной конфигурации. Рассмотрим процесс формирования координат атомов на примере нанотрубки с индексами хиральности (6, 2) и единичной трансляцией по длине трубки. Для этого вначале необходимо рассчитать параметры формируемой трубки по приведенным ранее формулам (Таблица 2.1).

Таблица 2.1. Параметры нанотрубки с индексами хиральности $n=6, m=2$

Параметр	$\cos \theta$	$D, \text{Å}$	K_{ch}	d	d_R	$ T , \text{Å}$	N	p, q	M	τ, ψ, χ
Значение	0.945	4.143	3	2	2	11.273	28	2,1	9	0.805, 2.020, 4.184

На рис. 2.5 вектор хиральности обозначен как $\overrightarrow{C_{(6,2)}}$. Т.к. $d = 2$, то минимальная трубка той же степени хиральности – трубка с индексами хиральности (3, 1). Поэтому очевидно, что часть гексагональной сетки, сворачиванием которой получается трубка (6, 2), получается из сетки, необходимой для формирования трубки (3, 1), трансляцией вдоль направления вектора хиральности $\overrightarrow{C_{(3,1)}}$. Поэтому можно сделать вывод, что узлы **A**, **B**, **C** (рис. 2.5) – эквивалентные узлы сетки.

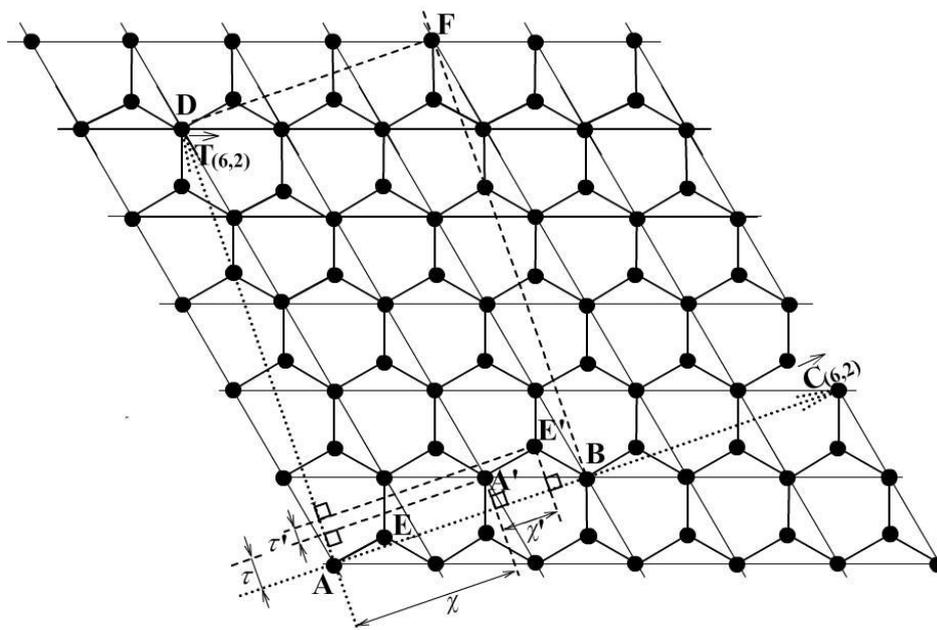


Рис. 2.5. Формирования координат атомов в нанотрубке с индексами хиральности (6, 2)

Вектор трансляции, обозначенный как $\overrightarrow{T_{(6,2)}}$ (из (2.8): $\overrightarrow{T_{(6,2)}} = \overrightarrow{T_{(3,1)}}$) (рис.2.5), также соединяет 2 эквивалентных узла – A и D . Таким образом, минимальная область сетки, из которой может быть образована нанотрубка с данной степенью хиральности, ограничена узлами A, B, F, D – это всё эквивалентные узлы сетки. Для нанотрубки (6, 2), данная область транслируется вдоль направления вектора хиральности.

В начале построения, в минимальной области сетки, из которой формируется нанотрубка, выделяется двухатомная ячейка, содержащая атомы, находящиеся в двух кристаллографически неэквивалентных позициях в гексагональной сетке. В данном случае – это узлы A и E (рис.2.5).

При «сворачивании» сетки на каждом шаге для каждого атома данной двухатомной ячейки применяются операции симметрии $R = (\psi, \tau)$. Таким образом, узел A «переходит» в узел A' , E – в E' (рис. 2.5).

Второй узел в двухатомной ячейке (E), смещен относительно выбранного стартового узла (A) как вдоль вектора хиральности, так и вдоль вектора

трансляции (рис. 2.5). Для нахождения этих дополнительных смещений следует воспользоваться следующими формулами:

$$\tau' = r \sin(30^\circ - \theta); \psi' = \chi' / R, \text{ где } \chi' = r \cos(30^\circ - \theta), \quad (2.13)$$

где 30° – это максимальный угол хиральности (соответствует нанотрубке типа «кресло»), θ – данный угол хиральности а, R – радиус формируемой нанотрубки.

Рассчитанное значение $d \neq 1$, соответственно, на каждом шаге дополнительно необходимо рассчитывать координаты эквивалентных узлов, возникающих при трансляции вдоль вектора хиральности (например, на рисунке 2.5, при расчете координат узла **A**, нужно рассчитывать координаты узла **B**). Для этого необходимо знать дополнительные смещения вдоль оси и углы поворота вокруг оси трубки. Вдоль оси трубки, узел, эквивалентный данному, располагается в том же положении, поэтому дополнительных смещений не будет (рис. 2.5). Вдоль вектора хиральности эквивалентный узел смещен относительно предыдущего эквивалентного узла (в нашем примере, узел **B** относительно узла **A**) (рис. 2.5). Данное смещение аналогично дополнительному повороту вокруг оси нанотрубки на угол:

$$\Delta\psi = \frac{2\pi}{d} \quad (2.14)$$

После определения параметров $\tau, \psi, \chi, \tau', \psi', \chi', \Delta\psi$, производится последовательное движение вдоль оси нанотрубки и расчет на каждом шаге координат (в декартовой системе) атомов: координата x – положение вдоль оси трубки, а координаты y и z получаются при вращении вокруг оси:

$$\begin{cases} y = R * \sin(\varphi) \\ z = R * \cos(\varphi) \end{cases}, \quad (2.15)$$

где φ – текущий угол поворота вокруг оси нанотрубки.

Общее количество шагов при расчете координат атомов нанотрубки вычисляется следующим образом:

$$count = \frac{L_{nt}}{\tau} = \frac{N_L * T}{\tau}, \quad (2.16)$$

где L_{nt} – это длина нанотрубки, N_L – это количество трансляций T по ее длине.

При моделировании нанотрубки следует обратить внимание на выбор индексов хиральности (n, m) – они могут принимать ограниченное число значений, в соответствии с описанными в *Разделе 1.2.1* условиями.

Таким образом, для построения ОУНТ произвольной конфигурации необходимо знать ее индексы хиральности, определяющие все остальные геометрические характеристики, и предполагаемую длину. Пример моделирования, в соответствии с представленной методикой, ОУНТ с индексами $(20, 10)$ (радиус $\sim 6.78\text{\AA}$) длины $\sim 25\text{\AA}$, представлен на рис. 2.6. Следует обратить внимание, что производится моделирование открытых нанотрубок (нет «чашечек» с торцевых концов).

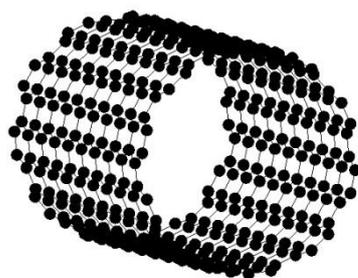


Рис. 2.6. Модельная ОУНТ $(20, 10)$ длины 25\AA

При построении атомных конфигураций моделей однослойных углеродных нанотрубок, производится варьирование следующих параметров:

- ✓ радиуса;
- ✓ длины;
- ✓ степени хиральности;
- ✓ закрытости концов;

2.1.3 Расчет координат атомов многослойных УНТ произвольной конфигурации

В отличие от однослойных нанотрубок, многослойные характеризуются гораздо большим многообразием. Это связано, как с параметрами,

присущими как однослойным, так и многослойным (радиус, длина, степень хиральности), так и с параметрами присущими исключительно многослойным трубкам (число слоев, тип трубки). В данной работе рассмотрено построение координат атомов в МУНТ двух основных типов: «русская матрешка» и «свиток» (рис. 1.22).

Расчет координат атомов МУНТ типа «русская матрешка»

Многослойная нанотрубка типа «русская матрешка» – это структура, представляющая собой в поперечном сечении набор концентрических окружностей, расположенных на определенном расстоянии друг от друга (рис. 1.22). Каждый слой такой трубки – это однослойная нанотрубка определенных характеристик. При этом, как уже было указано в *Разделе 1.2.1*, радиусы отдельных слоев должны быть такими, чтобы межслоевое расстояние также находилось в допустимых для углеродных материалов с sp^2 -гибридизацией пределах (3.354-3.600 Å) [70].

Иногда, за межслоевое расстояние принимается некоторая усредненная величина 3.444 Å [69]. Однако такое усреднение не совсем корректно при построении моделей: необходимо учитывать, что индексы хиральности отдельных слоев задают дискретность изменения радиуса и, следовательно, межслоевого расстояния.

Самая главная задача при расчете координат многослойных нанотрубок типа «русская матрешка» – это определение индексов хиральности всех «слоев» – однослойных нанотрубок, образующих данную структуру. На основании полученных индексов и заданной длины возможен расчет координат атомов каждого слоя в отдельности, аналогично описанному ранее расчету координат атомов однослойных нанотрубок.

При формировании многослойных нанотрубок типа «русская матрешка» следует учесть тот факт, что слои могут иметь как одинаковую степень хиральности, так и различную.

Для начала рассмотрим случай, когда «русская матрешка» образована из слоев одинаковой хиральности. Тогда степень хиральности получаемой структуры будет такой же, как и степень хиральности отдельных однослойных нанотрубок, ее образующих. Также, величина межслоевого расстояния будет одинаковой.

Из формулы (1.3), с учетом (1.2), после необходимых подстановок и преобразований можно прийти к следующему выражения для радиуса однослойной нанотрубки:

$$R = \frac{a}{2\pi} n \sqrt{1 - K_{Ch} + K_{Ch}^2} \quad (2.17)$$

Таким образом, расстояние между двумя соседними однослойными нанотрубками одинаковой степени хиральности K_{Ch} определяется как:

$$\Delta R = \frac{a}{2\pi} \sqrt{1 - K_{Ch} + K_{Ch}^2} * (n_2 - n_1) = \frac{a}{2\pi} \sqrt{1 - K_{Ch} + K_{Ch}^2} * (n_{min} * f), \quad (2.18)$$

где n_1, n_2 – индексы n двух соседних трубок, n_{min} – минимальный индекс хиральности n для трубок данной степени хиральности K_{Ch} ; f – параметр, определяющий число периодических трансляций вдоль направления, задаваемого индексами (n, m) между двумя соседними нанотрубками ($f = 1, 2, 3, \dots$).

Т.к. межслоевое расстояние – величина, лежащая в определенных пределах, то из всего множества индексов хиральности необходимо выбрать только те, для которых данное условие будет выполняться. Путем компьютерного перебора всевозможных индексов хиральности: n в диапазоне от 1 до 20000 (m соответственно в диапазоне от 0 до $n/2$ для каждого n), было выявлено, что лишь для пяти степеней хиральности межслоевое расстояние будет постоянным (Таблица 2.2).

Таблица 2.2. Степени хиральности, для которых возможно формирование многослойных нанотрубок одинаковой хиральности
 ((n_{min}, m_{min}) – минимальные индексы для трубок данной хиральности)

n_{min}	m_{min}	K_{Ch}	f	$\Delta R, \text{Å}$
1	0	0.0	9	3.5237
5	1	0.2	2	3.5884
10	3	0.3	1	3.4799
5	2	0.4	2	3.4132
2	1	0.5	5	3.3907

Зная индексы хиральности внутреннего слоя, определяется параметр f и вычисляется величина межслоевого расстояния. Исходя из числа слоев, радиуса внутреннего слоя и межслоевого расстояния, рассчитываются радиусы всех слоев. После чего, путем обратного расчета, с использованием формул (2.17) и (1.2) определяются индексы хиральности всех остальных слоев.

Все однослойные нанотрубки, образующие слои многослойной, имеют одинаковую хиральность, соответственно, модули трансляционных векторов также будут одинаковыми. Это приводит к возможности задания определенной длины формируемой МУНТ типа «русская матрешка».

Решение поставленной задачи усложняется, когда степень хиральности внутреннего слоя не соответствует ни одной из степеней, приведенных в таблице 2.2. Т.е. нанотрубка не может быть сформирована из слоев одинаковой хиральности. Соответственно, каждая ОУНТ, образующая отдельный слой, имеет свою степень хиральности, и, поэтому, хиральность получаемой таким образом структуры не может быть определена.

Для расчета используют последовательный перебор индексов хиральности. Для каждого следующего слоя, индекс n_{next} меняется, начиная от индекса n_{prev} предыдущего слоя; m_{next} – от нуля до $n_{next} / 2$ (согласно условию $n > 0; 0 \leq$

$m \leq n/2$). Для каждого набора (n_{next}, m_{next}) вычисляется радиус R_{next} и разница радиусов ΔR двух соседних слоев: $\Delta R = R_{next} - R_{prev}$. Перебор производится до тех пор, пока рассчитанное межслоевое расстояние ΔR не окажется в указанных ранее допустимых пределах 3.354-3.6 Å. Верхняя граница такого перебора определяются внешним радиусом нанотрубки. Он может быть оценен исходя из заданного внутреннего радиуса, числа слоев и максимально допустимого межслоевого расстояния 3.6 Å.

В случае, когда условие по межслоевому расстоянию выполняется для нескольких нанотрубок (с различными индексами хиральности), то из полученных вариантов выбирается тот, который дает наименьшую величину межслоевого расстояния, попадающего в заданный интервал, т.е. наиболее близкого к расстоянию между слоями графита (3.354 Å).

Очевидно, что при таком расчете межслоевое расстояние не будет величиной постоянной. Также разница степеней хиральности отдельных слоев приводит к различным длинам трансляционного вектора. Поэтому длины отдельных слоев будут отличаться, и, соответственно, невозможно однозначно корректно задать длину всей нанотрубки (рис. 1.24).

Так возникает ситуация, когда при заданной длине нанотрубки один слой будет иметь длину, намного превышающую заданную по причине большого значения трансляционного вектора. Тогда для получения модели с наименьшим расхождением длин отдельных слоев:

1. рассчитываются величины трансляционных векторов всех слоев $|T_{(i)}|$;
2. определяется наибольший по модулю трансляционный вектор $|T_{max}|$;
3. исходя из $|T_{max}|$ и заданной предполагаемой длины L_{prev} , определяется минимально возможная длина L_{new} , наиболее близкая как к L_{prev} , так и к целому числу $|T_{max}|$;
4. для всех остальных слоев, исходя из L_{new} и модуля трансляционного вектора $|T_{(i)}|$ каждого слоя, определяется количество трансляций $N_{(i)}$ и производится расчет новой длины каждого слоя $L_{new(i)} = |T_{(i)}| * N_{(i)}$;

Следует отметить тот факт, что в настоящее время в литературе нет информации о том, какие именно МУНТ (с постоянным или переменным межслоевым расстоянием) наблюдаются в эксперименте. Поэтому разработанный алгоритм учитывает оба варианта расчета.

Расчет координат атомов МУНТ типа «свиток»

Для МУНТ типа «свиток» (рис. 1.24b) нельзя выделить слои вполне определенного радиуса (как в «русской матрешке»). В такой структуре происходит постоянное закручивание вокруг выбранного центра с непрерывным изменением радиуса. Каждый виток формируемой спирали имеет внутренний ($r_{\text{внутр}}$) и внешний ($r_{\text{внешн}}$) радиусы. В целом свиток также характеризуется внутренним ($R_{\text{внутр}}$) и внешним ($R_{\text{внешн}}$) радиусами. Межслоевое расстояние должно находиться в указанных ранее для «русской матрешки» пределах. Кроме того, для достижения плавности формирования «свитка» необходимым условием является постоянство межслоевого расстояния между любыми двумя эквивалентными точками спирали, расположенными на соседних витках. Так, например, на рис. 2.7 для эквивалентных узлов В, М, А, расположенных на разных витках, расстояние $BM=MA=\rho$ (шаг спирали) – постоянно.

Таким образом, в поперечном сечении МУНТ типа «свиток» представляет собой спираль Архимеда, где межслоевое расстояние $\Delta R = \rho$ (рис. 2.7).

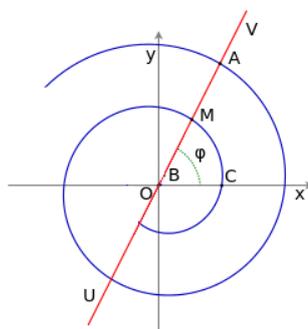


Рис. 2.7. Спираль Архимеда – модель поперечного сечения МУНТ «свиток»

Опираясь на представленный ранее материал, можно сделать вывод, что формирование правильных «свитков» возможно лишь для 5 степеней хиральности (таблица 2.2). Также необходимо отметить, что в «свитке» изменение радиуса происходит плавно, в то время как понятие хиральности связано с дискретным изменением радиуса трубки. Ко всему прочему, в хиральных МУНТ нет четкого понятия «кольцо», данная трубка – это уже своего рода спираль с неповторяемым мотивом длиной в трансляционный вектор. Поэтому вопрос возможности формирования хиральных МУНТ типа «свиток» достаточно интересный.

В данной работе произведено моделирование только ахиральных МУНТ типа «свиток»: «зиг-заг» и «кресло». В самом простейшем случае, для расчета координат атомов в ахиральных МУНТ типа «свиток» можно воспользоваться методикой расчета моделей ахиральных ОУНТ, описанной в *Разделе 2.1.1*. Данный подход необходимо изменить таким образом, чтобы производился учет изменчивости радиуса в процессе сворачивания.

При формировании любого витка при изменении радиуса от $r_{\text{внутр}}$ до $r_{\text{внешн}}$ происходит один полный оборот на 2π (360°). Таким образом, величина ΔR , которая определяет изменение радиуса при повороте на 1° , вычисляется как:

$$\delta R = \frac{\Delta R}{2\pi} \quad (2.19)$$

ΔR будет постоянно для любых нанотрубок заданной хиральности (см. таблица 2.2).

Известно, что от величины радиуса зависит угол поворота вокруг оси трубки α при переходе от узла к узлу сетки во время расчета координат очередного атома (формула (2.2)). Соответственно, во время получения очередного витка, данный угол поворота α будет меняться при изменении текущего радиуса $R_{\text{тек}}$.

В то же время, радиус свитка $R_{\text{тек}}$ меняется пропорционально текущему углу закручивания всей спирали, который находится из соотношения:

$$\varphi_{\text{тек}} = \varphi_{\text{пред}} + \alpha_{\text{тек}}, \quad (2.20)$$

где $\phi_{\text{пред}}$ – угол закручивания спирали, полученный на предыдущем шаге, $\alpha_{\text{тек}}$ – угол перехода от узла к узлу (формула (2.2)) для текущего значения радиуса $R_{\text{тек}}$.

Таким образом, задача сводится к одновременному изменению радиуса $R_{\text{тек}}$ при формировании очередного витка и угла закручивания данного витка. Так, процесс получения координат производится следующим образом.

Расчет координат атомов происходит, начиная с внутреннего радиуса трубки: $R_{\text{тек}} = R_{\text{внутр}}$, $\phi_{\text{тек}} = 0$. Затем на каждом шаге:

1. вычисляется текущее значение угла $\alpha_{\text{тек}}$, исходя из $R_{\text{тек}}$ (формула (2.2));
2. производится приращение радиуса (во время очередного поворота радиус должен измениться):

$$R_{\text{тек}} = R_{\text{пред}} + \delta R * \phi_{\text{тек}} \quad (2.21)$$

3. рассчитывается новое значение угла закручивания всей спирали $\phi_{\text{тек}}$ (формула (2.20));
4. для данного положения вдоль оси трубки, $\phi_{\text{тек}}$ и $R_{\text{тек}}$ производится переход от цилиндрических к декартовым координатам (формула (2.4)).

Ахиральные трубки типа «свиток» обладают достаточно высокой симметричностью вдоль оси формируемой структуры. Так, для определенного угла закручивания всей спирали $\phi_{\text{тек}}$, эквивалентные узлы располагаются вдоль оси с шагом $h=2.46 \text{ \AA}$ (для трубок «кресло») и с шагом $h=4.26 \text{ \AA}$ (для трубок «зиг-заг») (рис. 2.1). Соответственно, для упрощения расчетов, для каждого $\phi_{\text{тек}}$ можно производить вычисление координат всех эквивалентных для данного положения узлов сетки. Дополнительно нельзя забывать об особенностях расположения атомов и вакансий в определенных узлах исходной графеновой сетки (см. *Раздел 2.1.1* и рис. 2.1), которые также необходимо учитывать при расчете соответствующей модели.

Так, например, для «свитков» типа «кресло» расчет производится в два этапа: на первом этапе вычисляются координаты атомов, принадлежащих

всем виткам, соответствующим положениям 1; на втором этапе – всем виткам, соответствующим положениям 2, вдоль оси нанотрубки (рис. 2.1). Методика получения координат атомов на каждом этапе представлена ранее в *Разделе 2.1.1.*

Следует отметить, что внутренний радиус очередного витка равен внешнему радиусу предыдущего. Поэтому, при построении МУНТ типа «русская матрешка» и «свиток» одной и той же хиральности, с одинаковыми внешним и внутренним радиусами оказывается, что «свиток» будет иметь на один слой меньше (рис. 2.8).

Также число атомов в полученных моделях будет несколько отличаться. Это необходимо учитывать, при построении моделей и сравнении многослойных нанотрубок разных типов.

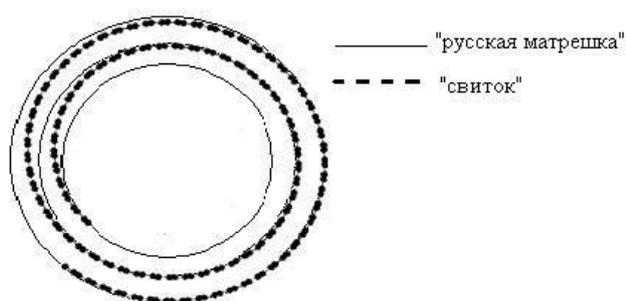


Рис. 2.8. Многослойные нанотрубки «свиток» и «русская матрешка» с одинаковыми внешним и внутренним радиусами

Итого, при построении атомных конфигураций МУНТ и расчете дифракционных картин рассеяния производится варьирование следующих параметров:

- длины;
- радиуса внутреннего слоя;
- характера межслоевого расстояния;
- числа слоев (радиуса внешнего слоя);
- степени хиральности;
- типа МУНТ («русская матрешка», «свиток»);

§ 2.2. Моделирование искажений идеальных структур

Все представленные ранее методики позволяют рассчитать координаты атомов идеальных структур, т.е. таких, которые обладают весьма определенными закономерностями в расположении атомов. Вполне очевидно, что результаты физического рентгенографического эксперимента с имеющимися образцами не будут в точности совпадать с результатами, полученными для моделей идеальных структур. Даже хиральность нанотрубок – это все равно идеализация т.к. и в ней, так или иначе, имеются зависимости, которые можно описать с помощью математического аппарата. В реальных образцах всегда будут присутствовать отклонения от правильной геометрической формы, носящие, как правило, случайный характер. Под «искажениями» структур подразумеваются как раз такие отклонения. В работе были произведены расчеты картин рассеяния с учетом следующих отклонений от идеальной структуры нанотрубок:

- смещение атомов, относительно их положений равновесия;
- формирование плотно упакованных структур, «сростков», состоящих из одинаковых нанотрубок;
- формирование моделей, состоящих из набора структур, определенным/случайным образом ориентированных в пространстве друг относительно друга;

Очевидно, что это лишь одни из множества возможных искажений правильной геометрической формы УНТ. В работе не рассматривается множество дефектов упаковки атомов в области ближнего упорядочения, таких как наличие посторонних примесей, различного рода механических, электрических и других дефектов образца, которые также вносят свой вклад в отклонения структуры от идеальной.

2.2.1 Моделирование случайного смещения атомов

Принято, что каждый атом в структуре независим. Соответственно смещение относительно положения равновесия каждого атома является случайной равновероятной величиной в каждом из трех направлений (X , Y , Z). Таким образом, для каждого атома в каждом направления данное смещение будет свое. Смещение определяется исходя из величины максимально возможного отклонения Δ_{max} от положения равновесия в любом из направлений и вероятностной составляющей V_{sl} , вычисляемой для каждого направления каждого атома как некоторая случайная величина в интервале от -1 до 1. Таким образом, для каждого атома в каждом направлении величина смещения будет определяться как:

$$\Delta_{ij} = \Delta_{max} * V_{sl} \quad (2.22)$$

где $i \in [1 \dots N]$ (N – общее число атомов в системе), $j \in [1 \dots 3]$ (по направлениям X , Y , Z).

Для того чтобы произвести независимое случайное смещение каждого атома в каждом направлении, необходимо перейти к системе координат, связанной с данным атомом, ввести «искажение», после чего вернуться в исходную систему координат с учетом внесенных изменений в положения атомов. Для операций такого рода лучше всего воспользоваться механизмом аффинных преобразований нормализованных координат.

Для каждого атома структуры преобразования будут выглядеть следующим образом. Пусть в системе координат, связанной с трубкой, имеются координаты атома $x_{нач}$, $y_{нач}$, $z_{нач}$, и для данного атома по (2.22) определены случайные смещения Δ_x , Δ_y , Δ_z . При переходе к системе координат, связанной с рассматриваемым атомом, производится смещение вдоль оси трубки (ось X), а затем поворот вокруг этой оси на некоторый угол. Величина смещения вдоль оси X : $dx = x_{нач}$, а угла поворота: $d\varphi = \arctg(y_{нач}/z_{нач})$. Соответствующие матрицы аффинного преобразования (M_1 и M_2) записываются в виде:

$$M_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -dx \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, M_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(d\varphi) & \sin(d\varphi) & 0 \\ 0 & -\sin(d\varphi) & \cos(d\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.23)$$

$$M = M_1 * M_2,$$

где M – итоговая матрица преобразования. Тогда координаты атома x_1, y_1, z_1 в новой системе координат определяются следующим образом:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ 1 \end{bmatrix} = M * \begin{bmatrix} x_{\text{нач}} \\ y_{\text{нач}} \\ z_{\text{нач}} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

После этого производится «искажение», с учетом рассчитанных ранее смещений:

$$\begin{cases} x_1 = x_1 + \Delta_x \\ y_1 = y_1 + \Delta_y, \\ z_1 = z_1 + \Delta_z \end{cases} \quad (2.25)$$

а затем расчет обратных преобразований для перехода к старой системе координат:

$$M_1^* = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & dx \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, M_2^* = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(d\varphi) & -\sin(d\varphi) & 0 \\ 0 & \sin(d\varphi) & \cos(d\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.26)$$

$$M^* = M_1^* * M_2^*$$

и переход к старой системе координат:

$$\begin{bmatrix} x_{\text{кон}} \\ y_{\text{кон}} \\ z_{\text{кон}} \\ 1 \end{bmatrix} = M^* * \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

где $x_{\text{кон}}, y_{\text{кон}}, z_{\text{кон}}$ – итоговые координаты, полученные искажением.

Указанные последовательности действий производятся для каждого атома в структуре, ввиду их независимости. Данный подход был разработан для цилиндрических систем (нанотрубок), однако он с легкостью может быть преобразован и применен и для других структур. Так, например, в случае двумерных сеток будут производиться смещения вдоль двух направлений (X и Y), в то время как поворотов не потребуется.

В качестве формализованного параметра, отражающего тепловые колебания атомов, может быть использован фактор Дебая-Валлера [112], приближенно описывающий влияние тепловых колебаний атомов на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей. Однако в реальном рентгенографическом эксперименте период колебаний атомов существенно (на несколько порядков) меньше времени съемки (2-20 секунд) при каждом значении модуля дифракционного вектора S . Поэтому получаемая дифракционная картина – это сумма большого числа мгновенных снимков текущей конфигурации атомов, т.е. некоторая «усредненная» конфигурация. Соответственно, введенная модель является всего лишь моделью случайных статических смещений атомов в УНТ, несколько искажающих получаемую «усредненную» картину рассеяния, не подразумевающая строгое моделирование тепловых колебаний.

2.2.2 Формирование плотно упакованных структур

При построении моделей сростков нанотрубок, наблюдаемых в эксперименте, их размещение друг относительно друга задается исходя из классических представлений о плотнейшей упаковке атомов. На рис. 2.9 представлена ГПУ на плоскости в первой координационной сфере – один центральный «шар» окружен шестью соседями.

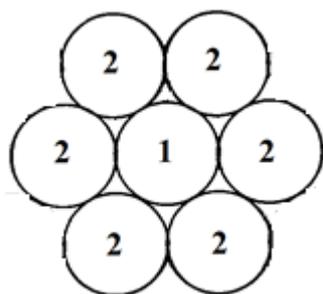


Рис. 2.9 – Принцип плотнейшей упаковки одинаковых атомов: центральный атом 1 окружен шестью соседними атомами 2.

Однако при построении таких структур из нанотрубок следует учесть то, что между трубками имеется некоторое расстояние, которое тем меньше, чем более плотная упаковка. Предполагается, что расстояние между трубками должно лежать в допустимых, для углеродных материалов с sp^2 гибридизацией пределах, обозначенных в *Разделе 1.2.* Соответственно,

возникает некое подобие слоистой структуры (слои – поверхности соседних УНТ). Так, плотнейшая упаковка достигается при межтрубочном расстоянии (не включающем сумму радиусов соседних трубок) 3.354 \AA .

В работе было произведено построение модели как в самом простом случае, когда одна нанотрубка окружена шестью соседними по кругу, т. е. учитывается только «первая координационная сфера» (рис. 2.9, рис. 2.10), так и в более сложном варианте, учитывающем «вторую координационную сферу» (рис. 2.11). Для достижения плотнейшей упаковки, нанотрубки должны быть одинаковыми по хиральности, и типу. Для упрощения расчетов число слоев также не меняется. Т.е. формируется модель сростка, содержащего одинаковые нанотрубки. Для получения координат всей системы необходимо получить координаты атомов каждой трубки.

Для модели с учетом «первой координационной сферы» введем одинаковое для всех соседних трубок расстояние между их центрами sm , как показано на рис. 2.10.

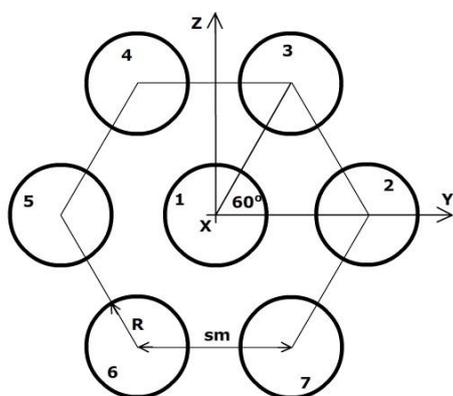


Рис. 2.10 Формирование плотнейшей упаковки – сростка из 7 одинаковых нанотрубок

В качестве базовых (исходных) координат взяты координаты центральной трубки 1: x_1, y_1, z_1 . Если центры всех нанотрубок, окружающих центральную, соединить отрезками длиной sm , то центры этих нанотрубок будут лежать в вершинах правильного шестиугольника (рис 2.10).

Тогда координаты нанотрубок 2 – 7 будут определяться как:

$$\begin{cases} x_{i+2} = x_1 \\ y_{i+2} = y_1 + sm * \cos(i * \pi/3), \text{ где } i \in [0..5] \\ z_{i+2} = z_1 + sm * \sin(i * \pi/3) \end{cases} \quad (2.28)$$

Для приближения модельной упаковки реальным образцам можно ввести фактор случайности. Так, можно сделать непостоянство межтрубчатого расстояния, а также неодинаковость (но не сильную) отдельных трубок в сродке. Но при этом следует учесть, что тогда упаковка уже не будет плотнейшей.

При построении модели с учетом «второй координационной сферы» каждая трубка из первой сферы теперь является центральной (рис. 2.11), и производится расчет, аналогично предыдущему случаю.

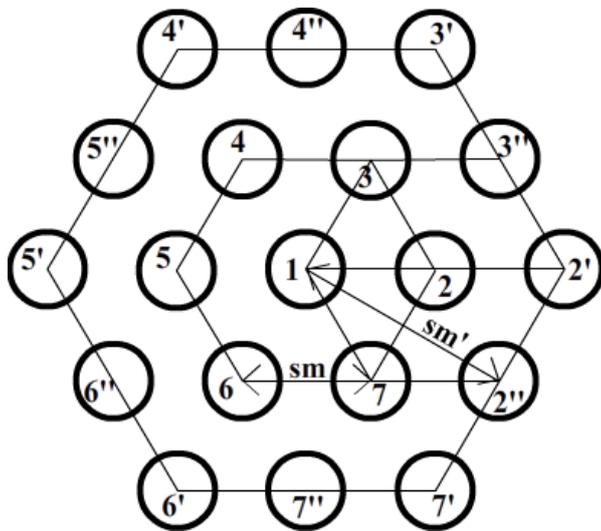


Рис. 2.11 Формирование плотнейшей упаковки – сродка из 19 одинаковых нанотрубок

При этом очевидно (рис. 2.11), что если для каждой трубки выполнять расчет аналогично предыдущему случаю, то будет присутствовать слишком много дублирующих расчетов координат трубок. Для исключения лишних вычислений, на каждом шаге, после расчета координат трубки в «первой координационной сфере» необходимо дополнительно рассчитывать координаты лишь двух трубок из «второй сферы». К примеру, на рис. 2.11 после расчета координат трубки номер 2, необходимо дополнительно рассчитать лишь координаты трубок номер 2' и 2''.

Если в качестве базовых (исходных) координат взяты координаты центральной трубки 1: x_1, y_1, z_1 . То координаты всех остальных трубок будут определяться как:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_i = x_1 \\ y_i = y_1 + sm * \cos(i * \pi/3) \\ z_i = z_1 + sm * \sin(i * \pi/3) \\ x_{i'} = x_i \\ y_{i'} = y_i + sm * \cos(i * \pi/3) \\ z_{i'} = z_i + sm * \sin(i * \pi/3) \\ x_{i''} = x_1 \\ y_{i''} = y_1 + sm2 * \cos(i * \pi/3 - \pi/6) \\ z_{i''} = z_1 + sm2 * \sin(i * \pi/3 - \pi/6) \end{array} \right. , \text{ где } i \in [0..5], sm2 = sm * \sqrt{3} \quad (2.29)$$

Точно так же можно увеличивать сросток в любом из направлений, включая все новых и новых соседей.

2.2.3 Формирование моделей, состоящих из набора различных структур

Предполагаемая модель допускает присутствие не только УНТ, но и различных по характеристикам прочих углеродных структур в объеме образца. В реализованном варианте расчета учитывается лишь нижний предел расстояния между различными углеродными структурами (3.354 Å), соответствующий длине ван-дер-Ваальсова взаимодействия, в то время как верхний предел ничем не ограничен. Получаемая таким образом модель – это образец, представленный в виде смеси, содержащей упорядоченное или случайное распределение различных по структурным параметрам «образцов» углеродных материалов. Все структуры располагаются друг относительно друга на заданных перед расчетом расстояниях вдоль осей X, Y, Z, а также могут быть развернуты на заданные углы. В смещения и развороты можно внести элемент случайности для получения моделей, близких к реальным исследуемым образцам «смеси».

Первоначально заданы атомные конфигурации всех структур, которые необходимо «смешать» в едином объеме образца углеродного материала. Затем в качестве основной указывается некоторая, произвольно выбранная структура данных из имеющихся. Система координат (СК) данной структуры принимается в качестве основной СК, впоследствии выбранной для всей формируемой конфигурации. Для каждой из оставшихся структур указываются заданные смещения вдоль и повороты вокруг осей X , Y , Z , совершаемых относительно центра координат основной СК. Также можно задать дисперсии смещений и поворотов, если необходимо включить элемент случайности в моделируемую конфигурацию атомов. Введение элемента случайности производится аналогично случаю имитации тепловых колебаний (формула (2.22)): используется распределение Гаусса по значениям среднего (заданные величины смещений, поворотов) и дисперсии (максимального отклонения) варьируемой величины.

Исходя из заданных величин смещений и поворотов, производится пересчет координат атомов каждой структуры (находящихся в собственной СК) в координаты XYZ в основной СК. Для этого применяются аффинные преобразования сдвига и поворота (формулы (2.23), (2.24)). Получаемые координаты атомов единой модели содержат в себе распределение атомов во всех используемых углеродных структурах.

Таким способом, можно, к примеру, произвести моделирование горизонтально расположенных массивов из нанотрубок (т.н. выровненных УНТ), очень часто получаемых в процессе их синтеза. Данные массивы иногда рассматриваются в виде молекулярного кристалла и имеют упорядоченную структуру, в которой трубки связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

§ 2.3 Расчет теоретических дифракционных картин рассеяния

В данной работе рассчитывались:

- функция распределения интенсивности рассеяния $I(S)$;

- S -взвешенная интерференционная функция $H(S)$;
- радиальная функция $W(R)$;
- сумма парных функций $D(R)$.

S – модуль дифракционного вектора, вычисляемый по формуле $S = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$ (θ – угол скольжения, λ – длина волны используемого излучения) [116].

Реальные образцы нанотрубок дают «рентгеноаморфную» картину рассеяния. Основные функции для расчета и сопоставления – $I(S)$ и $H(S)$.

Расчет дифракционных картин производится на основе моделей, характеризуемых координатами атомов объекта. Характеристикой рассеивающей способности каждого атома является функция атомного рассеяния f [112-113], которая табулируется на основании электронной структуры атома и задается перед расчетом. Функции атомного рассеяния для каждого значения модуля дифракционного вектора находятся по следующей аппроксимирующей формуле [110, 112, 114]:

$$f(S) = \sum_{i=1}^4 a_i * \exp\left(-b_i \left(\frac{S}{4\pi}\right)^2\right) + c \quad (2.30)$$

Девять коэффициентов (четыре a_i , четыре b_i , c) в данной формуле для конкретного атома берутся из интернациональных таблиц [115].

Каждый атом в структуре рассматривается как независимый элемент, рассеивающий падающую рентгеновскую волну с некоторой амплитудой [114]:

$$A(S) = \sum_{n=1}^N f_n * \exp(-S * i * x_n) \quad (2.31)$$

Здесь f_n – функция атомного рассеяния n -го атома, x_n – расстояние от начала координат до текущего атома. Однако экспериментально определяется не амплитуда, а интенсивность рассеянного излучения, представляющая квадрат модуля амплитуды.

Вторичные сферические волны, испускаемые отдельными атомами, должны отличаться друг от друга по фазе на величину разности фаз в точке наблюдения. Поэтому в итоговую интенсивность вносит вклад рассеяние каждой парой атомов, расположенных на различных расстояниях друг от друга. Поэтому при расчете производится учет расстояний между всеми парами атомов.

Таким образом, общая интенсивность рассеяния складывается из интенсивности независимого рассеяния всеми атомами структуры и слагаемого, определяемого интерференцией вторичных волн, возникших в результате рассеяния парами атомов (суммирование по всевозможным парам атомов).

Если считать, что наблюдаемая в эксперименте дифракционная картина создается множеством одинаковых, хаотически ориентированных друг по отношению к другу (а также по отношению к первичному пучку) структур (содержащих в себе атомную конфигурацию, описывающую модель для которой производится расчет дифракционной картины), то распределение суммарной интенсивности будет описываться известной формулой Дебая [112, 114]:

$$I(S) = |A(S)|^2 = A(S) * A(S)^* = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{n \neq n'} \sum_{n'} f_n f_{n'} \frac{\sin(Sr_{nn'})}{(Sr_{nn'})} \quad (2.32)$$

В формуле (2.32): N – число атомов в структуре, f_i^2 – квадрат функции атомного рассеяния i -го атома, $r_{nn'}$ – расстояние между атомами с номерами n и n' .

Таким образом, при каждом значении модуля дифракционного вектора (т.е. для каждого угла рассеяния) рассчитывается интенсивность, зависящая от взаимного расположения всех атомов в модельном объекте.

В достаточно крупных системах, содержащих десятки и сотни тысяч атомов (а именно к таким можно отнести нанотрубки), количество всевозможных расстояний также велико. Соответственно функция $\sin(sr_{nn'})$

рассчитывается достаточно большое число раз, что требует существенных затрат. Если учесть, что в конденсированном состоянии достаточно часто встречаются одинаковые или очень близкие по величине расстояния $r_{nn'}$, то данная задача может быть упрощена.

Для этого вначале по имеющимся координатам атомов кластера вычисляются все расстояния. Далее, данные расстояния распределяются по интервалам, ширина которых не превышает заданную заранее точность ε . После чего внутри каждого интервала вычисляется среднее расстояние и дисперсия, которые впоследствии и участвуют в расчете интенсивности по модифицированной формуле Дебая, учитывающей указанные особенности [110]:

$$I(S) = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{max}} (f_{p_i}^* f_{q_i} + f_{p_i} f_{q_i}^*) N_{r_i} \frac{\sin(Sr_i)}{(Sr_i)} \exp(-0.5\sigma_i^2 S^2) \quad (2.33)$$

Здесь первое слагаемое описывает независимое рассеяние атомами кластера, а второе обусловлено интерференцией рассеянных волн; f_{p_i} , f_{q_i} – функции атомного рассеяния для атомов, образующих пару с расстоянием r_i , N_{max} – число различных межатомных расстояний r_i , N_{r_i} – количество пар атомов в кластере, находящихся на одном и том же "среднем" расстоянии r_i друг от друга, σ_i – дисперсия r_i .

Для сопоставления результатов расчета с экспериментом необходимо разделить $I(S)$ на число единиц состава в кластере, поскольку значения интенсивности рассеяния, рассчитанные по формуле (2.33), зависят от числа атомов в кластере, а экспериментальные значения интенсивности рассеяния, выраженные в электронных единицах, как правило, нормированы на формульную единицу.

Функция, характеризующая зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от направления рассеяния носит название интерференционной функции. В данном случае она рассчитывается исходя из амплитуды атомного рассеяния $A(S)$, суммарной интенсивности рассеяния

$I(S)$, нормированной на формульную единицу, а также обостряющего фактора $g(S)$, введенного для увеличения контрастности картины рассеяния в области больших значений дифракционного вектора:

$$H(S) = S \left[I(S)/N - \sum_i f_i^2 \right] g^{-2}(S) \exp(-\alpha^2 S^2) \quad (2.34)$$

Здесь:

- $I(S)/N$ – интенсивность когерентного рассеяния в электронных единицах, нормированная на формульную единицу;
- $g^{-2}(S)$ – обостряющий множитель, делающий интерференционную картину более контрастной;
- $\exp(-\alpha^2 S^2)$ – весовая функция или множитель затухания, вводимый для уменьшения влияния статистических ошибок счета рентгеновских квантов при больших значениях S , где интенсивности невелики.

Введение функции $H(S)$ для минимизации расхождения теоретических и экспериментальных кривых обусловлено ее большей контрастностью по сравнению с $I(S)$.

Сумма парных функций $D(R)$ определяется исходя из функций "парного взаимодействия", для случая материала, содержащего атомы одного сорта (в нашем случае это углерода), записываемых в виде [116]:

$$P(r_i, R) = \int_0^{S_{max}} f_i^2(S)/g^2(S) \exp(-\alpha^2 S^2) \sin(Sr_i) \sin(SR) dS \quad (2.35)$$

и рассчитывается по следующей формуле:

$$D(R) = \sum_{i=1}^{N_{max}} \left(\frac{N_{ri}}{r_i} \right) P_i(r_i, R) \quad (2.36)$$

Более подробно методика расчета дифракционных картин рассеяния рентгеновских лучей от аморфных материалов, с учетом многокомпонентности исследуемой системы, приводится в [112, 114, 116].

Расчет теоретических дифракционных картин рассеяния для моделей проводится в МоК α излучении. Величина модуля дифракционного вектора S

варьируется в диапазоне от 0.05 до 16.85\AA^{-1} с шагом 0.02\AA^{-1} . При расчете суммы парных функций $D(R)$ (распределение расстояний между атомами в кластере), величина R изменяется в диапазоне $0.1-15\text{\AA}$ с шагом 0.1\AA . При анализе полученных дифракционных картин выбирается S -взвешенная интерференционная функция $H(S)$ как более информативная по сравнению с распределением интенсивности $I(S)$.

Для обнаружения наличия идентификационных признаков, присущих нанотрубкам различных геометрических характеристик, производится сравнение функций $H(S)$, рассчитанных для разных модельных объектов. Выявленные ключевые отличия в характере распределения интерференционных максимумов на $H(S)$ будут основой для определения УНТ с теми или иными параметрами.

§ 2.4 Методика обработки экспериментальных данных аморфных материалов

Исходные образцы углеродных нанотрубок представляют собой мелкодисперсный порошок черного цвета. Для проведения съемки в геометрии на просвет исходный состав прессовали при давлении 800 МПа в таблетку диаметром $12-15$ мм, толщиной $1-2$ мм. Полученные образцы рентгенографировались на дифрактометре ДРОН-6. Таблетка образца располагалась в плоскости перпендикулярно падающему пучку, закрепленная внизу держателя, вращение образца отсутствовало. Монохроматор – пиролитический графит, установленный в падающих лучах, угол скольжения $\theta=6.1^\circ$. Съемка проводилась в $\text{MoK}\alpha$ излучении в интервале углов $2-145^\circ$. Время счета в каждой точке составляло 20 секунд. Для достижения корректных результатов и исключения случайных ошибок эксперимента образцы рентгенографировались $6-8$ раз, после чего результаты по всем съемкам усреднялись.

Полученные усредненные кривые распределения интенсивности перестраивали из масштаба углов 2θ (угол рассеяния) в масштаб длины дифракционного вектора S . Зарегистрированная интенсивность рассеяния

представляет собой сумму интенсивностей, рассеянных образцом и воздухом, а также собственные шумы регистрирующей аппаратуры. После этого полученные кривые $I(S)$ были исправлены на величину собственного фона регистрирующей аппаратуры, рассеяния воздухом, поглощение, поляризацию и комптоновское рассеяние [116].

Интенсивность рассеяния воздухом $I_{\text{в}}(S)$ регистрируется в отсутствии образца. С учетом съемки в геометрии на просвет, поправка на рассеяние воздухом выглядит следующим образом [116]:

$$I_{\text{возд}}(S) = I_{\text{в}} \exp\left(-\frac{\mu_m \rho d}{\cos(\theta)}\right) \quad (2.37)$$

где μ_m, ρ, d – массовый коэффициент поглощения, плотность и толщина образца, соответственно. Собственный фон составлял 0.1 имп/с.

При монохроматизации только первичного пучка, фактор поляризации записывается в следующем виде:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_1)\cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)} \quad (2.38)$$

где $2\alpha_1$ – угол рассеяния кристаллом-монохроматором, 2θ – угол рассеяния образцом.

Фактор поглощения в случае геометрии на просвет вычислялся как:

$$A(2\theta) = \frac{d}{\cos(2\theta)} \exp\left(-\mu_m \rho \frac{d}{\cos(\theta)}\right) \quad (2.39)$$

Исправленная на рассеяние воздухом, собственный фон, поглощение и поляризацию интенсивность рассеяния записывается в виде [116]:

$$I(S) = [I_{\text{изм}} - I_{\text{возд}}(S) - \text{собств. фон}]P^{-1}A^{-1} \quad (2.40)$$

Полученная после введения всех поправок интенсивность $I(S)$ представляет собой сумму когерентного и некогерентного (комптоновского) рассеяния, выраженную в имп./с. При расчетах распределения электронной или атомной плотностей, а также функций парного распределения $D(R)$ используются значения интенсивности в электронных единицах на атом или формульную единицу.

Коэффициент нормировки рассчитывался по Уоррену [116, 117]:

$$K_0 = \frac{\int_0^{S_{max}} S^2 g^{-2}(S) \exp(-\alpha^2 S^2) \sum_j (f_j^2 + I_{kj}) dS - 2\pi^2 \rho_e \sum_j Z_j}{\int_0^{S_{max}} S^2 I(S) g^{-2}(S) \exp(-\alpha^2 S^2) dS} \quad (2.41)$$

где суммирование по j – суммирование по числу атомов в формульной единице; Z_j – атомный номер элемента; I_k – интенсивность комптоновского рассеяния; ρ_e – электронная плотность.

Исправленная на комптоновское рассеяние интенсивность рассеяния образцом в электронных единицах на формульную единицу соединения равна:

$$I_{norm}(S) = I(S)K_0 - \sum_j I_{kj}(S) \quad (2.42)$$

Из нормированных кривых распределения интенсивности $I_n(S)$ рассчитывались кривые распределения парных функций $D(R)$. Для случая однокомпонентных систем $D(R)$ имеет следующий вид [116]:

$$D(R) = 2\pi^2 R \rho_e Z_c + \int_0^{S_{max}} S [I_{norm}(S) - f_c^2(S)] \exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S) \sin(SR) dS \quad (2.43)$$

где f_c^2 – функция атомного рассеяния для углерода, Z_c – число электронов в атоме углерода. Обостряющая функция $g^{-2}(S)$ рассчитывается как эффективная функция рассеяния на электрон $f_c(S)/Z_c$. Коэффициент затухания $\alpha=0.1$. Средняя электронная плотность ρ_e рассчитана по формуле $\rho_e = \rho Z_c / A_c$, где A_c – атомный вес углерода в граммах.

Подынтегральная функция в (2.39) обозначается как $H(s)$ и представляет собой S -взвешенную интерференционную функцию.

Верхний предел интегрирования S_{max} для $MoK\alpha$ -излучения составлял 16.85 \AA^{-1} . В методе Финбака рассчитанная по формуле (2.36) кривая $D(R)$ представляется в виде суммы парных функций $P_{ij}(R)$. Для случая однокомпонентного материала (в данном случае – углерода) выражение для $D(R)$ принимает вид:

$$\begin{aligned}
D(R) &= \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{R_i} P_i(R) = \\
&= \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{R_i} \int_0^{S_{max}} \frac{f^2(S)}{g^2(S)} \exp(-\alpha^2 S^2) \exp(-\sigma_i^2 S^2) \sin(SR_i) \sin(SR) dS
\end{aligned}
\tag{2.44}$$

Также были получены обзорные рентгенограммы (для иллюстрации характерных особенностей на дифракционных картинах УНТ различных конфигураций). Для этого производилось рентгенографирование объектов исследования в медном (Cu) излучении (длина волны $\lambda_{Cu}=1.5418\text{\AA}$) в геометрии на отражение с использованием порошкового вертикального дифрактометра **ARL X'TRA**. Исходный образец (порошок) просто насыпался в кювету, которая вращалась в процессе съемки. Рентгенографирование производилось в диапазоне углов падающего излучения $2-157^\circ$ с шагом 0.2° , время счета в каждой точке 4 секунды. Монохроматизация отсутствовала. Обработка экспериментальных рентгенограмм производилась в соответствии с представленной выше (для экспериментов на ДРОН-6) методикой, за исключением учета геометрии на отражение, вместо геометрии на просвет.

На основе представленных выше (параграфы 2.1 – 2.3) методик было разработано соответствующее программное обеспечение (ПО) для проведения модельного рентгенографического эксперимента. Описание работы соответствующих компьютерных программ приведено в *Приложении*.

Глава 3. Результаты компьютерного моделирования УНТ

§ 3.1. Построение моделей и расчет теоретических дифракционных картин рассеяния однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ)

Согласно данным производителей ОУНТ, например [118,119] наиболее устойчивые конфигурации однослойных нанотрубок характеризуются радиусом 5-10Å. Для соответствия модельных ОУНТ реальным синтезируемым образцам, в работе были сгенерированы модели всех возможных ОУНТ радиусом 2-15Å (был взят небольшой запас в сторону больших и малых радиусов).

3.1.1. Влияние длины ОУНТ на дифракционную картину

Первое, что было рассмотрено, это влияние длины ОУНТ на дифракционную картину. Для этого была сгенерирована модельная ОУНТ с индексами хиральности (20, 4) – радиуса $\sim 7.17\text{Å}$ – в диапазоне изменения длин 5-1000Å. На рис. 3.1 представлены полученные зависимости $H(S)$.

На основе выполненных расчетов (рис. 3.1) оказалось, что при выборе длины меньше диаметра трубки (рис. 3.1a), интерференционная функция оказывается очень размытой. При длинах чуть меньше или примерно равных диаметру нанотрубки (рис. 3.1b), интерференционные максимумы более ярко выражены. Изменения, которые наблюдаются на кривой $H(S)$ при увеличении длины ОУНТ до значений, минимум в 2 раза больших диаметра (рис. 3.1c, рис. 3.1d) – это уменьшение ширины пиков и улучшение разрешения дифракционной картины. Поэтому для получения $H(S)$ с хорошим разрешением необходимо выбирать длину ОУНТ, по крайней мере, несколько превышающей ее диаметр.

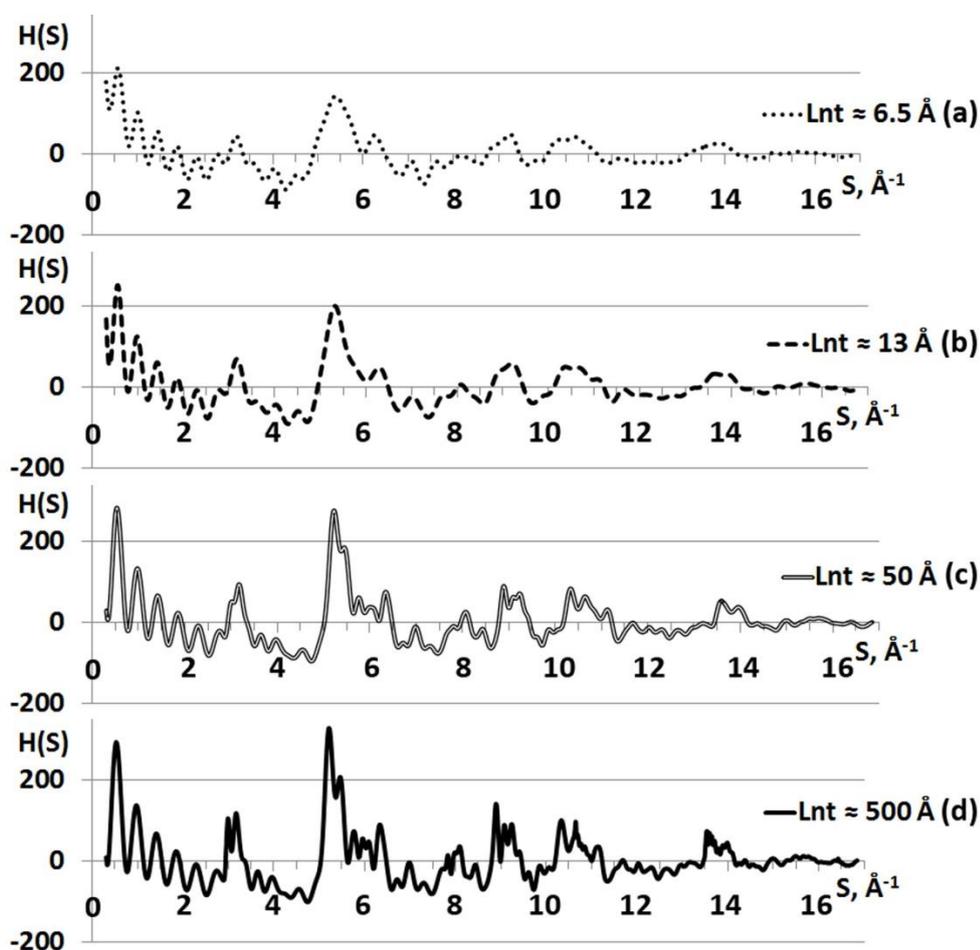


Рис. 3.1. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для ОУНТ (20, 4) различной длины Lnt

Но, как оказалось, такой характер $H(S)$ проявляется лишь для хиральных трубок. Для иллюстрации этого были смоделированы следующие ахиральные трубки длиной от 50 до 1000 Å:

- типа «кресло» (20, 10) – радиуса $\sim 6.78 \text{ \AA}$;
- типа «зиг-заг» (20, 0) – радиуса $\sim 7.83 \text{ \AA}$;

Расчет интерференционных функций для данных структур показал, что при длинах ОУНТ не превышающих их диаметр, вид функции $H(S)$ меняется аналогично случаю хиральных трубок (рис. 3.1). При существенном (в 5-6 раз и более) увеличении длины, по сравнению с диаметром, на $H(S)$ возникают узкие интенсивные пики, для каждого типа трубки при определенных положениях длины вектора S (рис. 3.2).

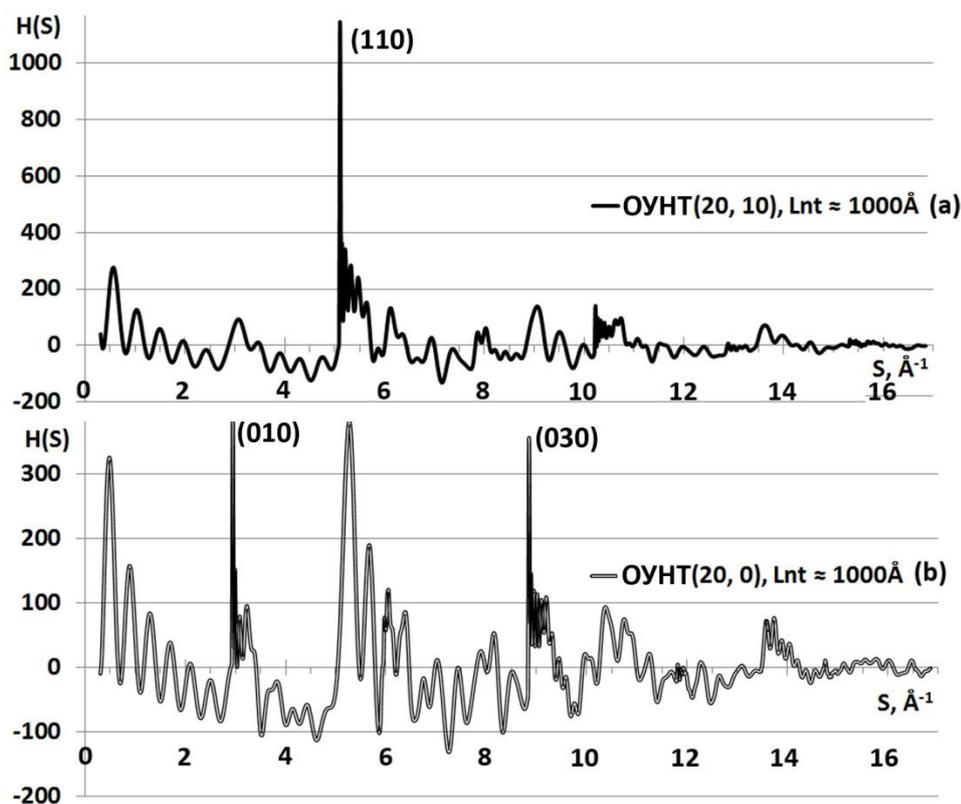


Рис. 3.2. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для ОУНТ типа «кресло» (a) и «зиг-заг» (b) длины $L_{nt} \approx 1000 \text{ \AA}$

Анализ кривых $H(S)$ ОУНТ типа «кресло» (рис. 3.2a) показал, что при существенном увеличении длины, интерференционный максимум при длине дифракционного вектора $S \approx 5.2 \text{ \AA}^{-1}$ (соответствует отражению графита (110)) резко возрастает и представляет собой одиночную узкую линию (рис. 3.2a). Для ОУНТ типа «зиг-заг» при длинах существенно превышающих диаметр также возникают узкие линии, однако их положения другие: $S \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (010)) и $S \approx 9 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (030)) (рис. 3.2b).

Проявление указанных интенсивных пиков на кривой $H(S)$ (010), (110), (030) именно в ахиральных трубках (в хиральных трубках их нет, рис. 3.1) связано с тем, что в данном случае возникает бóльшая повторяемость «мотива» УНТ вдоль оси нанотрубки. Во-первых, каждый виток ахиральной трубки – это замкнутое кольцо (а не спираль), с радиусом равным радиусу ОУНТ. Во-вторых, величина трансляционного вектора в ахиральных трубках также имеет неслучайные значения. Так, в «кресле» $|T| = 2.46 \text{ \AA}$, что является

параметром a гексагональной графитовой сетки; в «зиг-заге» $|T|=4.26 \text{ \AA}$, что равно $3r$, где r – величина ребра грани гексагона (шестиугольника, «соты»), являющегося основной единицей построения всей сетки. Очевидно, что связь длин трансляционных векторов для данных трубок и параметров графитовой сетки является неслучайной и определяет такие положения указанных интерференционных максимумов.

Отмечено, что при построении модели листа графена, из которого путем сворачивания вдоль некоторого кристаллографического направления в круговой цилиндр получается ОУНТ, шаг вдоль вектора \vec{a} так же, как и в ОУНТ «кресло», равен 2.46 \AA . И узкие максимумы у данных структур располагаются при одних и тех же длинах вектора S (отражение (110)). Для иллюстрации этого были рассчитаны распределения $H(S)$ ОУНТ (40, 20) длиной $\approx 200 \text{ \AA}$ и соответствующего по размерам (≈ 200 на 85 \AA) и числу атомов (≈ 6800) листа графена. Соответствующие дифракционные картины приведены на рис. 3.3.

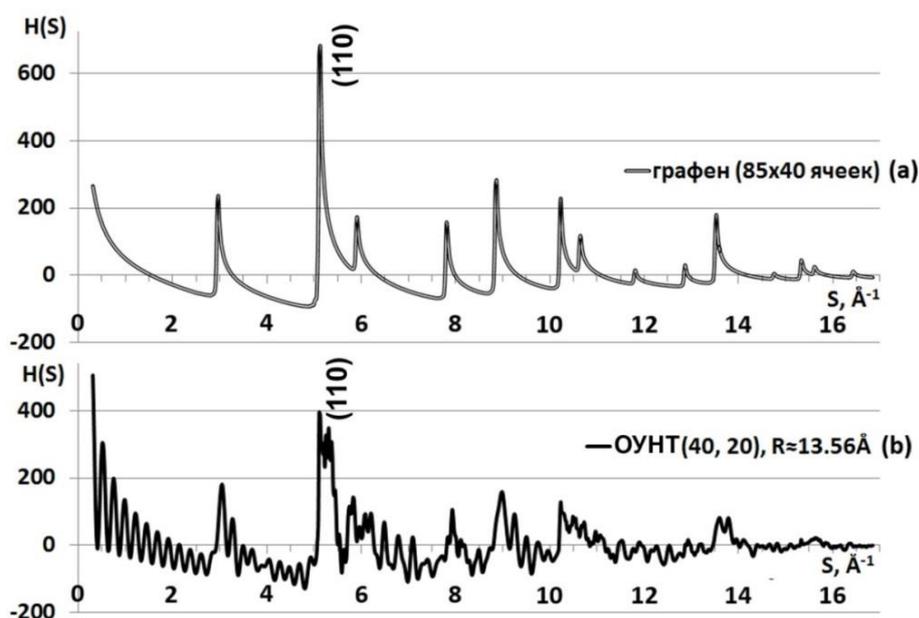


Рис. 3.3. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для ОУНТ (b) и соответствующего по размерам и числу атомов листа графена (a)

Видно (рис. 3.3), что максимумы $H(S)$ как на $H(S)$ ОУНТ (рис. 3.3b), так и графена (рис. 3.3a) находятся при одних и тех же значениях модуля

дифракционного вектора S . При этом видно, что интерференционная функция $H(S)$ одиночной ОУНТ (рис. 3.3b) имеет множество осцилляций, максимальных в области малоуглового рассеяния при длине $S < 2 \text{ \AA}^{-1}$, в то время как $H(S)$ соответствующего по размерам листа графена гладкая, без «биений», имеет более узкие и высокие интерференционные максимумы. Так, в некоторых областях $H(S)$ ОУНТ трудно определить, что является интерференционным максимумом, обусловленным взаимным расположением атомов, а что просто «биением».

Наличие осцилляций обусловлено структурной организацией УНТ, и, в первую очередь, связано с замкнутостью ОУНТ. При сворачивании исходного графенового листа в нанотрубку возникает очень много близких межатомных расстояний. В частности, имеется очень много расстояний близких по величине диаметру нанотрубки. При использовании формулы Дебая (формула (2.33)) это приводит к скачкам интенсивности в небольших пределах, в результате чего возникают такие «биения».

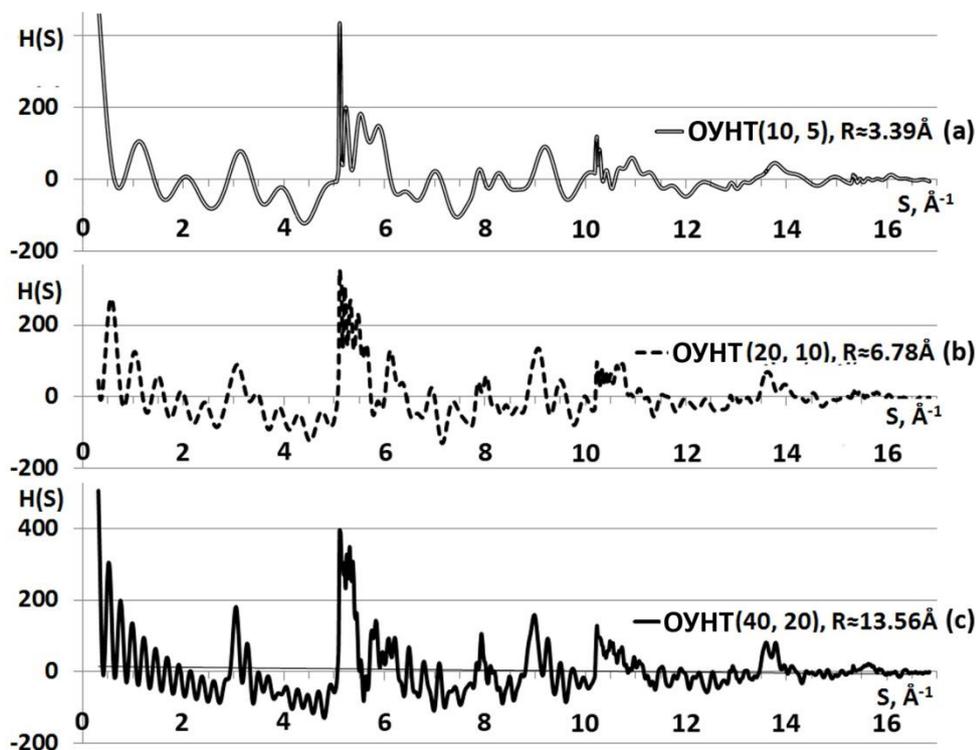


Рис. 3.4. S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для ОУНТ «кресло» различного радиуса

При этом расчеты показали (рис. 3.4), что, чем больше радиус ОУНТ, тем в расчетной формуле больше не сильно отличающихся расстояний, и, соответственно, тем период осцилляций оказывается меньше.

3.1.2. Влияние хиральности на параметры ОУНТ и картины рассеяния

Известно, что ОУНТ различной степени хиральности имеют различные величины трансляционных векторов. Для сравнения теоретических дифракционных картин необходимо, чтобы формируемые модели имели близкие длины. Поэтому при построении моделей всевозможных ОУНТ в диапазоне радиусов 2-15Å была выбрана длина $L_{nt} \approx 100-200\text{Å}$ (изменяется в зависимости от модуля трансляционного вектора).

Изучение влияния хиральности изначально проводилось аналитически: исследовалась зависимость параметров ОУНТ от каждого из индексов хиральности. Расчеты показали, что при постоянном значении индекса m , увеличение n теоретически возможно до бесконечности (таблица 3.1).

При этом с увеличением n :

- ✓ радиус возрастает;
- ✓ степень хиральности уменьшается;

Таблица 3.1. Влияние индекса хиральности n на характеристики ОУНТ

n	m	K_{ch}	$R, \text{Å}$	$ \vec{T} , \text{Å}$	$\Theta, ^\circ$
10	5	0.5000	3.3907	2.4600	30.0000
20	5	0.2500	7.0583	15.3627	13.8979
50	5	0.1000	18.6744	40.6459	5.2087
100	5	0.0500	38.2109	27.7228	2.5429
200	5	0.0250	77.3440	168.3438	1.2560
600	5	0.0083	233.9400	508.1844	0.4152
1000	5	0.0050	390.5460	283.3489	0.2487

Таким образом, в пределе, теоретически формируются ОУНТ бесконечно большого радиуса типа «зиг-заг» (степень хиральности стремится к нулю). Ввиду физической ограниченности радиуса ОУНТ, такое недостижимо. Поэтому из проведенных расчетов можно принять лишь то, что индекс n главным образом определяет величину радиуса (таблица 3.1).

При фиксации индекса n , индекс m может варьироваться в гораздо меньших пределах: от 0 до $n/2$. Для примера было зафиксировано значение $n=20$ и рассчитаны параметры ОУНТ для различных m (таблица 3.2).

Таблица 3.2 Влияние степени хиральности на параметры ОУНТ

n	m	K_{ch}	R, Å	 T[→] , Å	Θ, °
20	0	0.00	7.83	4.26	0.00
20	1	0.05	7.64	27.72	2.54
20	2	0.10	7.47	40.65	5.21
20	3	0.15	7.31	79.60	7.99
20	4	0.20	7.17	6.51	10.89
20	5	0.25	7.06	15.36	13.90
20	6	0.30	6.96	37.87	17.00
20	7	0.35	6.88	24.97	20.17
20	8	0.40	6.82	18.57	23.41
20	9	0.45	6.79	73.92	26.70
20	10	0.50	6.78	2.46	30.00

Выяснилось (таблица 3.2), что при постоянном значении n с изменением m меняется степень хиральности (от 0 до 0.5) и, соответственно, угол хиральности (от 0° до 30°), в пределах небольшого изменения радиуса ОУНТ. Диапазон варьирования радиуса зависит от величины n : чем больше n , тем радиус меняется в бóльших пределах.

Из таблицы 3.2 видно, что, с увеличением индекса m при фиксированном индексе n , радиус УНТ уменьшается. При этом, чем больше m , тем меньше разница радиусов двух «соседних» нанотрубок. Так, например, радиусы трубок (20,0) и (20,1) отличаются на 0.19\AA , в то время как между трубками (20,9) и (20,10) она составляет всего лишь 0.01\AA . По величине трансляционного вектора (таблица 3.2) трудно проследить какую либо закономерность в ее изменении для разных степеней хиральности.

Данные, представленные в таблице 3.2, еще раз подтверждают тот факт, что параметры нанотрубок (радиус, длина) могут принимать лишь дискретный набор значений, определяемый индексами хиральности.

Результат расчета распределения функции $H(S)$ для моделей ОУНТ различной степени хиральности приведен на рис. 3.5.

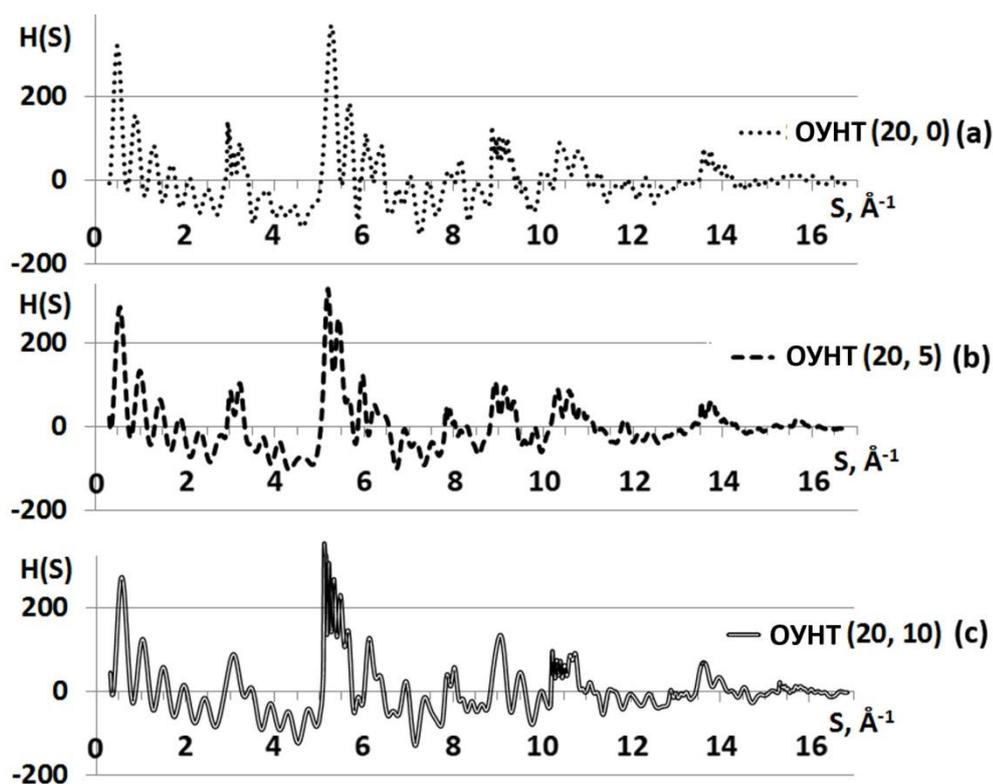


Рис. 3.5. S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для ОУНТ различной степени хиральности

Видно (рис. 3.5), что $H(S)$ для ОУНТ различной степени хиральности в пределах небольшого изменения радиуса ($\approx 1\text{\AA}$) имеют максимумы при одних

и тех же длинах дифракционного вектора S . Однако характер распределения интенсивности максимумов для трубок разной хиральности отличается практически на всем интервале значений модуля дифракционного вектора. Изменение степени хиральности моделей ОУНТ от 0 до 0.5 очень хорошо проявляется на соответствующих картинах распределения функции $H(S)$: чем ближе степень хиральности к тому или иному граничному положению (0 или 0.5) (рис. 3.5а и рис. 3.5с соответственно), тем получаемая $H(S)$ (рис. 3.5b) также имеет больше сходств с интерференционной функцией от соответствующей «граничной» модели («зиг-заг» или «кресло» соответственно).

Однако видно (рис. 3.5), что на полученных кривых распределения функции $H(S)$ присутствует очень много «биений», затрудняющих определение характерных признаков, на основании которых была бы возможность точной идентификации степени хиральности ОУНТ. При этом характер данных «биений» никак не связан со степенью хиральности нанотрубки, отсутствуют какие-либо закономерности.

3.1.3. Сглаживание «биений» кривой $H(S)$

Наблюдаемые «биения» на модельных кривых отсутствуют на экспериментальных рентгенограммах. Дело в том, что на текущем уровне производства и очистки нанотрубок, весьма проблематичным является получение образцов, содержащих трубки только одной формы и размера. В реальном материале, как правило, имеется некоторая совокупность ОУНТ различных характеристик. Именно поэтому в дифракционном эксперименте данные осцилляции трудно зафиксировать, происходит их усреднение. Для наблюдения таких «биений» в эксперименте необходим образец, содержащий трубки только одной формы и размера, что достаточно затруднительно в настоящее время.

Поэтому при теоретическом расчете картин рассеяния не от одиночных нанотрубок, а от их совокупностей, осцилляции будут сглаживаться. Внутри

моделируемых наборов трубки должны отличаться по характеристикам (радиусу, хиральности и т.д., либо по нескольким параметрам одновременно). Для упрощения расчетов получаемая дифракционная картина от смеси будет являться «суммой» дифракционных картин, независимо полученных от каждой УНТ в смеси, приведенная на формульную единицу.

Такие кривые $H(S)$ в данной работе называются «усредненными» $H(S)$ смеси нанотрубок. Для получения «усредненной» $H(S)$ производится суммирование S -взвешенных интерференционных функций от каждой из сгенерированных моделей при соответствующих значениях модуля дифракционного вектора S . После чего полученные суммарные значения $H(S)$ (при каждом S) делятся на число трубок в наборе.

Формирование набора, содержащего модели ОУНТ одинакового радиуса и хиральности, но различной длины не приводит к устранению «биений»: как было показано на рис. 3.1c-d, при изменении длины качественно дифракционная картина практически не меняется.

При формировании набора, состоящего из ОУНТ различной хиральности, одинаковой длины, близкого радиуса (в пределах $\pm 1 \text{ \AA}$), кривая $H(S)$ меняется незначительно. Для иллюстрации этого был сформирован набор, содержащий модели ОУНТ радиусом 6.8-6.9 \AA длиной 150-200 \AA различной хиральности. Полученные распределения $H(S)$ для одиночной нанотрубки (18,1) радиуса 6.86 \AA и от сформированной «смеси», со средним радиусом 6.86 \AA приведены на рис. 3.6a и рис. 3.6b соответственно.

Видно (рис. 3.6), что некоторые «биения» между интерференционными максимумами были сглажены, но далеко не все. А область малоуглового рассеяния, в которой наблюдается наибольшая концентрация осцилляций, не изменилась. Очевидно, период осцилляций в большей степени связан с ОКР, а она при варьировании только хиральности менялась слабо (радиус в данном эксперименте изменялся слабо).

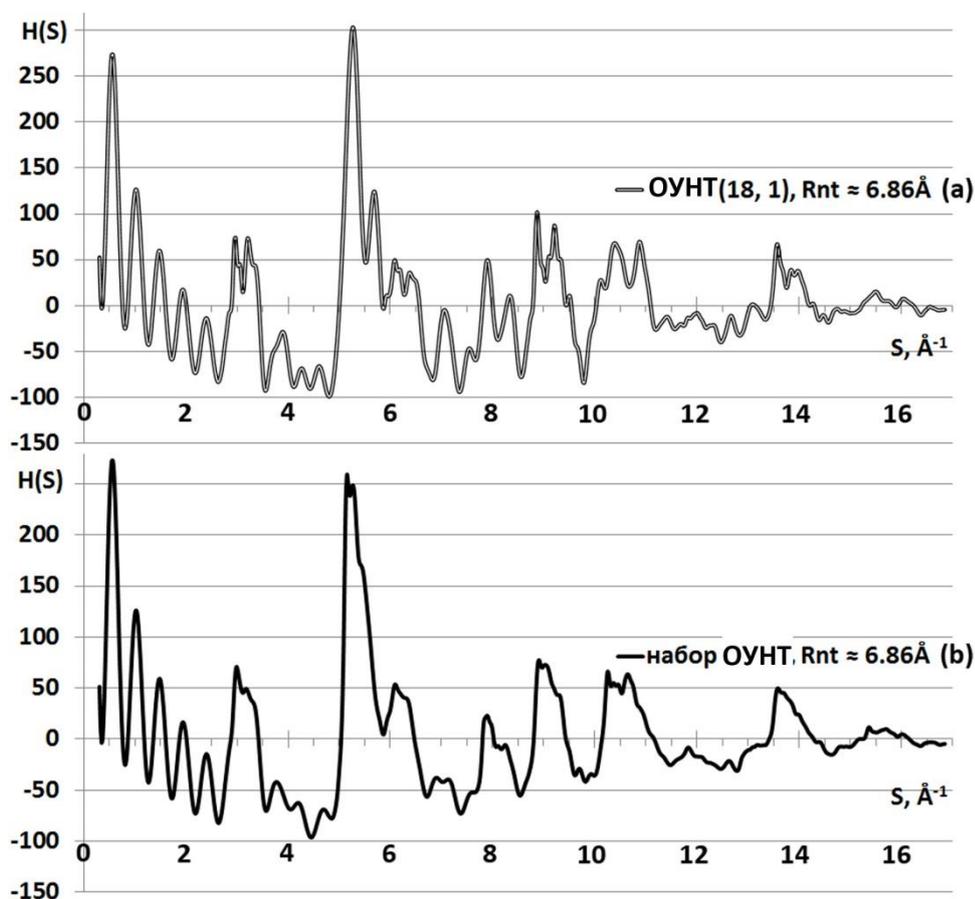


Рис. 3.6 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для одиночной ОУНТ (а) и набора ОУНТ (б) радиуса $\approx 6.86 \text{ \AA}$

Для качественного сглаживания функций $H(S)$ было произведено варьирование радиуса в более широком диапазоне. При этом степень хиральности была зафиксирована, тем самым оказалось возможным выявить существенные признаки на кривых $H(S)$ ОУНТ определенных хиральностей.

При реализации поставленной задачи были смоделированы все возможные ОУНТ в диапазоне изменения радиуса $3.5\text{-}15 \text{ \AA}$ для трех фиксированных степеней хиральности: 0, 0.25, 0.5. Ранее было показано, что на $H(S)$ моделей ахиральных ОУНТ большой длины возникают высокие узкие пики. Для исключения данного эффекта была выбрана длина $\sim 65 \text{ \AA}$, которая всего лишь в 2 раза превышает максимальный диаметр формируемых структур, но при этом одинакова для трубок каждой из указанных степеней хиральности.

В результате построения моделей, расчета соответствующих картин рассеяния и «усреднения» полученных кривых $H(S)$ по каждой из степеней хиральности в отдельности, были получены следующие распределения функции $H(S)$ (рис. 3.7).

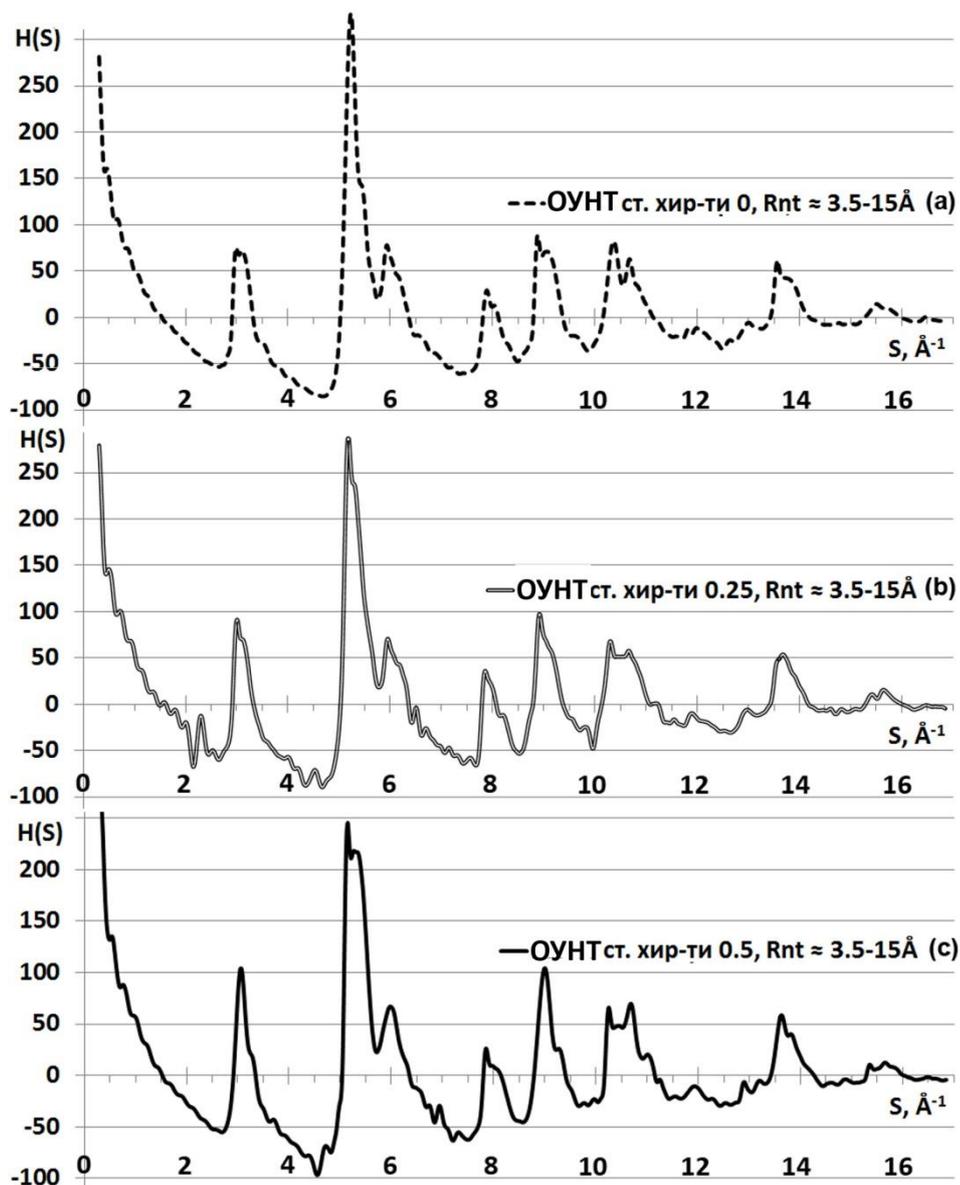


Рис. 3.7 S-взвешенные «усредненные» интерференционные функции $H(S)$ для ОУНТ $R \approx 3.5-15 \text{ \AA}$ степеней хиральности 0 (a), 0.25 (b), 0.5 (c) (R_{nt} – радиус нанотрубки)

В данном случае, после сглаживания «биений» отличить ОУНТ в одних и тех же пределах изменения радиуса, одинаковой длины, но различной хиральности не представляется возможным. Конечно, некоторые максимумы

(например, в областях $S \approx 3.2 \text{ \AA}^{-1}$, $S \approx 5.2 \text{ \AA}^{-1}$, $S \approx 10.8 \text{ \AA}^{-1}$) отличаются на распределениях $H(S)$ трубок разной степени хиральности. Но наблюдаемые отличия незначительны и трудно идентифицируемы. Поэтому в рентгеновском эксперименте, по полученной кривой $H(S)$ от набора ОУНТ (пусть даже состоящего из нанотрубок одинаковой хиральности) однозначно определить степень хиральности невозможно.

Так можно получить «усредненную» $H(S)$ от набора ОУНТ различных по длине, радиусу, хиральности. Был смоделирован набор, содержащий всевозможные ОУНТ радиуса 3.5-15 \AA длиной 100-200 \AA , рассчитана «усредненная» интерференционная функция распределения (рис. 3.8a).

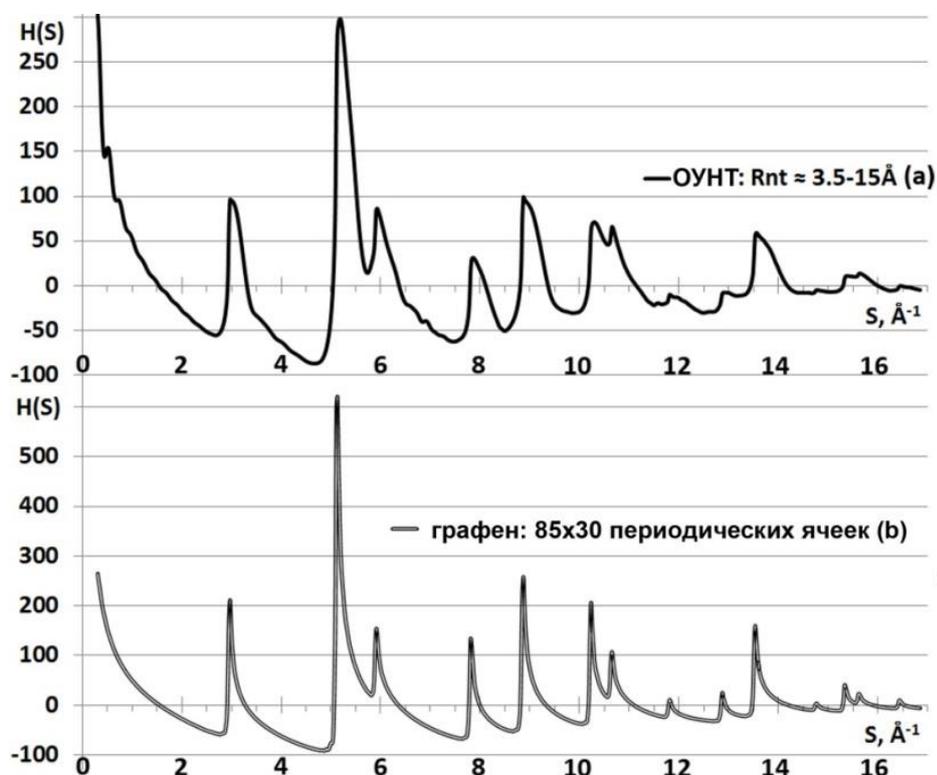


Рис. 3.8 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для набора ОУНТ $R \approx 3.5-15 \text{ \AA}$ (a) и соответствующего «среднего» листа графена 85x30 ячеек (b)

Данному набору можно поставить в соответствие модель нанотрубки «среднего» радиуса $\sim 10.03 \text{ \AA}$, длиной $\sim 200 \text{ \AA}$, содержащую ~ 5000 атомов. Было произведено сравнение полученной $H(S)$ (рис. 3.8a) с $H(S)$ для листа графена (рис. 3.8b), схожего по размерам ($\approx 200 \times 64 \text{ \AA}$) и количеству атомов

(≈ 5000). Выяснилось, что главное отличие между данными типами образцов в том, что максимумы для графена выше и уже, в то время как в нанотрубке они размыты (рис. 3.8).

3.1.4. Влияние радиуса ОУНТ на картину рассеяния

На рис. 3.8а представлено распределение $H(S)$ от набора ОУНТ в достаточно широком диапазоне изменения радиуса. Для выяснения влияния радиуса на характер дифракционных картин, производилось «усреднение» $H(S)$ ОУНТ длины 100-200Å всевозможных хиральностей в двух диапазонах изменения радиуса: 5-10Å и 10-15Å. Результаты расчета представлены на рис. 3.9.

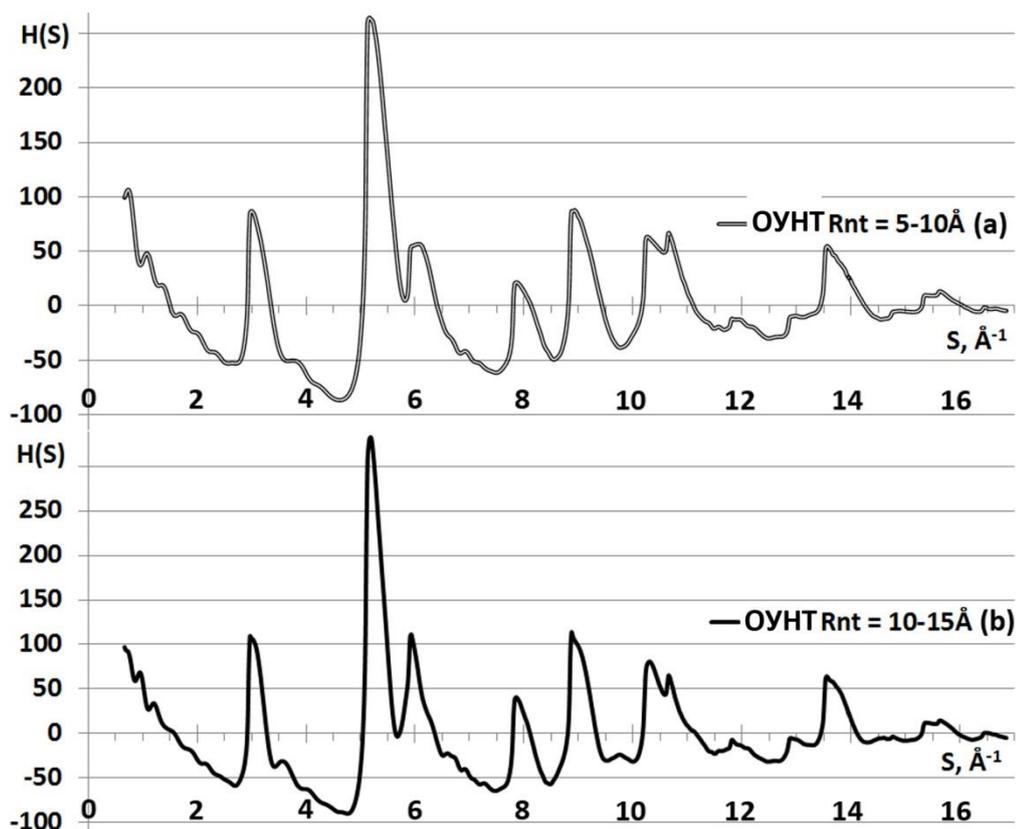


Рис. 3.9 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для наборов ОУНТ радиуса $R_{nt} \approx 5-10\text{Å}$ (a) и $R_{nt} \approx 10-15\text{Å}$ (b)

На всем интервале значений S , интерференционные максимумы на «усредненных» $H(S)$ модельных ОУНТ радиуса 10-15Å (рис. 3.10b) выше (рост составляет 12-17% на 8-10Å увеличения радиуса) и уже, нежели

соответствующие максимумы на $H(S)$ ОУНТ радиуса 5-10Å (рис. 3.10а), $H(S)$ более контрастна для больших радиусов. Данные особенности, очевидно, связаны с геометрическими изменениями размера образца, увеличения числа атомов, и, как следствие, увеличением ОКР. Более значительных количественных и качественных отличий, которые можно было бы оценить, нет (рис. 3.9).

Если выбрать большой диапазон изменения радиуса, то, очевидно, что имеющиеся различия будут более существенны. Но, как было указано ранее, синтезируемые ОУНТ имеют радиус 5-10Å. Поэтому распределение интерференционной функции, представленное на рис. 3.9а, можно принять в качестве эталонной при анализе экспериментальных рентгенограмм.

3.1.5. Влияние закрытости ОУНТ на картину рассеяния

Дополнительно был произведен анализ того, как наличие у ОУНТ закрытых концов половинками фуллеренов проявляется на дифракционных картинах. Все модели ОУНТ, рассматриваемые до этого были открыты с концов. Для формирования моделей закрытых нанотрубок, для «чашечек» использовались координаты атомов фуллеренов полученные на основе [30]. Так, была выбрана нанотрубка (10, 0) – радиуса 3.91Å – длиной 25Å. Для нее были сформированы конфигурации:

- полностью открытой с обоих концов нанотрубки;
- нанотрубки, имеющей один открытый конец;
- нанотрубки, в которой оба конца закрыты;

Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 3.10.

Оказалось, что такое изменение структуры никак не проявляется на кривых $H(S)$. Во-первых, это связано с тем, что геометрически структура не искажается, т.е. основные характеристики (радиус, длина, хиральность) остаются неизменными. А во-вторых, число атомов на закрывающих концах не настолько велико по сравнению с числом атомов открытой трубки (ОКР

слабо меняется), чтобы вносить какой-либо существенный вклад в получаемое распределение $H(S)$.

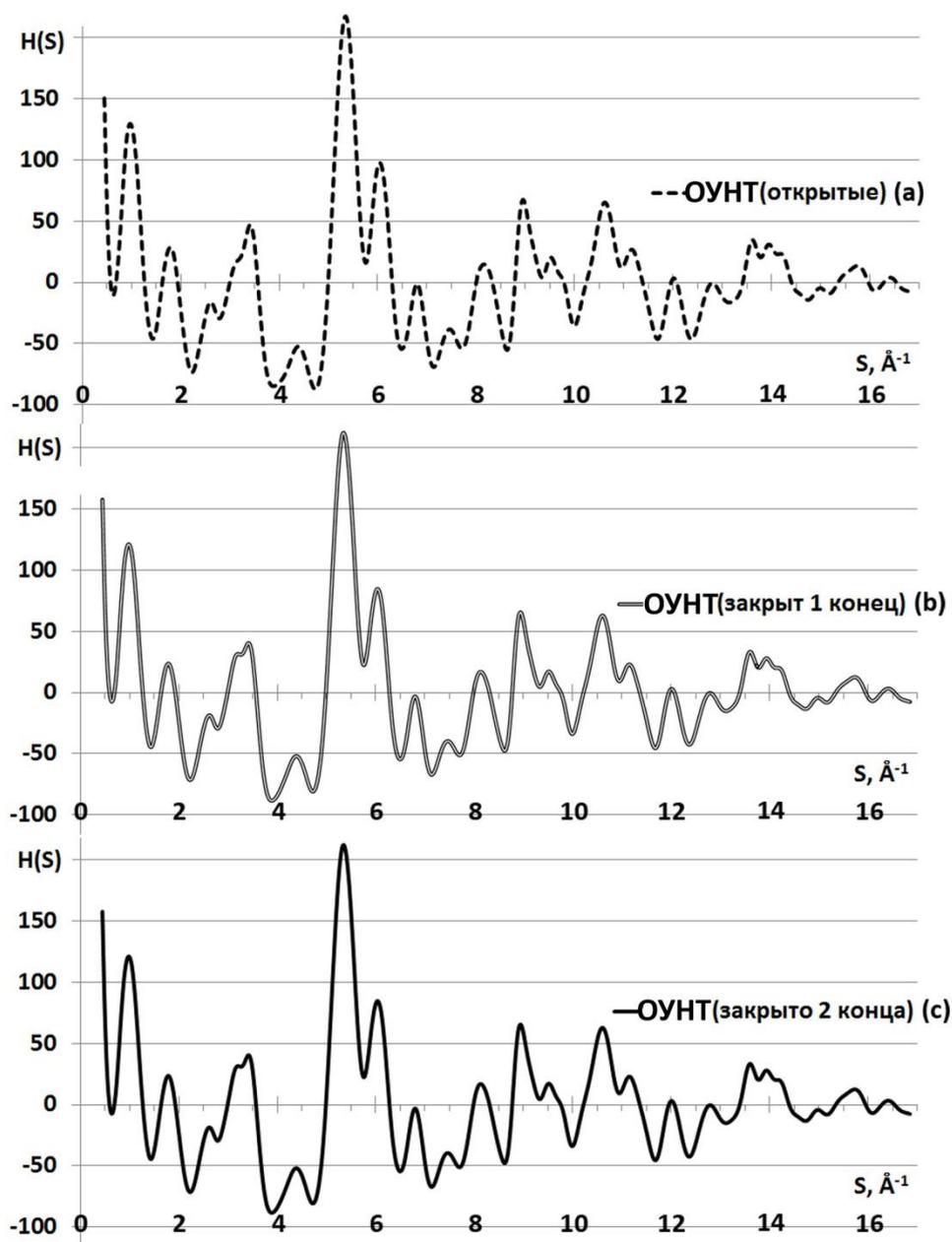


Рис. 3.10 S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для открытой (a), закрытой с 1 конца (b), закрытой с обоих концов (c) нанотрубки

Данный эксперимент показал, что используемая в работе модель открытых ОУНТ является достаточно подходящей при проведении компьютерных расчетов данных структур. Поэтому впоследствии именно она будет использоваться при построении моделей ОУНТ любых характеристик.

Выводы по § 3.1

В результате проведенных экспериментов по построению моделей различных по характеристикам ОУНТ (а также их совокупностей), расчету и анализу дифракционных картин, было установлено:

1. возможно построение моделей ОУНТ лишь с дискретными значениями радиуса и длины, определяемыми индексами хиральности;
2. с ростом длины УНТ увеличивается ОКР, что приводит к большей детализации и сужению максимумов интенсивности, но:
 - a. для хиральных трубок при длинах превышающих диаметр ОУНТ (примерно в 2 раза и выше) отсутствуют изменения распределения $H(S)$;
 - b. для ахиральных трубок при длинах, существенно превышающих диаметр (в 5-6 раз и более), возникают интенсивные максимумы в областях (110) для ОУНТ типа «кресло» и (010) и (030) для ОУНТ типа «зиг-заг»;
3. ОУНТ различной степени хиральности неотличимы по виду кривой $H(S)$: как одиночные нанотрубки, так и их совокупности;
4. на $H(S)$ от одиночных трубок наблюдаются осцилляции (особенно в области малоуглового рассеяния), связанные с замкнутостью структур; данные «биения» сглаживаются, при «усреднении» картин рассеяния от совокупности различных по радиусу ОУНТ;
5. увеличение радиуса ОУНТ на дифракционной картине проявляется незначительно: качественно в виде сужения интерференционных максимумов, увеличения контрастности $H(S)$; количественно в виде роста интенсивности пиков на 12-17% на каждые 8-10Å радиуса; в случае одиночных ОУНТ с увеличением радиуса уменьшается период осцилляций;

6. сглаженные кривые $H(S)$ для моделей ОУНТ и соответствующего по размерам и числу атомов листа графена, отличаются высокими и узкими интерференционными максимумами на $H(S)$ графена;
7. закрытость нанотрубок с торцов никак не проявляется на дифракционных картинах, поэтому можно производить построение моделей открытых нанотрубок;
8. сформированная модель, содержащая ОУНТ различные по хиральности, радиуса $5-10\text{\AA}$ длиной $100-200\text{\AA}$ не противоречит действительности. Рассчитанная для данной модели интерференционная функция (рис. 3.9а) может быть использована при идентификации ОУНТ в экспериментальных образцах углеродного материала.

§ 3.2. Построение моделей и расчет теоретических дифракционных картин рассеяния многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Согласно данным производителей [118,119], МУНТ синтезируются в диапазоне внутреннего радиуса от $5-10\text{\AA}$ и выше, внешнего – вплоть до $500-700\text{\AA}$. Число слоев варьируется в широком диапазоне: от 2-3 слоев в тонкостенных трубках, до 30-40 слоев в «графитизированных», выращенных на специальных подложках. Длина МУНТ лежит в тех же пределах, что и в ОУНТ – $10-30$ мкм.

3.2.1 Построение моделей МУНТ типа «русская матрешка»

Изначально, аналогично построению моделей ОУНТ, необходимо выяснить, как изменение длины проявляется на дифракционных картинах. При этом нельзя забывать, что трубки лишь 5 степеней хиральности имеют одинаковую длину всех слоев, их образующих (*Раздел 2.1.3*).

Аналогично ОУНТ, изменение длины по-разному проявляется на картинах рассеяния для хиральных и ахиральных трубок. Так, при исследовании

влияния числа трансляций на распределение интерференционной функции были смоделированы 5-слойные МУНТ длиной от 5 до 1000Å (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 Моделирование МУНТ различной длины

Индексы хиральности (n, m)	Степень хиральности, K_{Ch}	Радиус внутреннего слоя, Å	Радиус внешнего слоя, Å	Трансляционный вектор, Å	Межслоевое расстояние, Å
(40, 0)	0.0	15.66	29.76	4.26	3.52
(40, 8)	0.2	14.35	28.71	6.51	3.59
(40, 20)	0.5	13.56	27.13	2.46	3.39

Общим для всех моделей являлось то, что, аналогично ОУНТ, при длинах существенно меньших диаметра внутреннего слоя интерференционная функция $H(S)$ более размыта (рис. 3.11a) чем $H(S)$ МУНТ длины, близкой (рис. 3.11b) и больше (рис. 3.11c) диаметра внутреннего слоя.

При дальнейшем увеличении длины (рис. 3.11c) наблюдается следующая особенность: если при малых длинах (20-100Å) имеется достаточно интенсивный рост ряда интерференционных максимумов (например (010)), то при увеличении длины (200-500 Å и выше) скорость роста максимумов резко падает. В то же время скорость роста других максимумов (например, (110), типа (001), максимумы при $S > 7\text{Å}^{-1}$) падает не столь резко. Следует ожидать, что при большем увеличении длины рост интенсивности всех пиков практически прекращается.

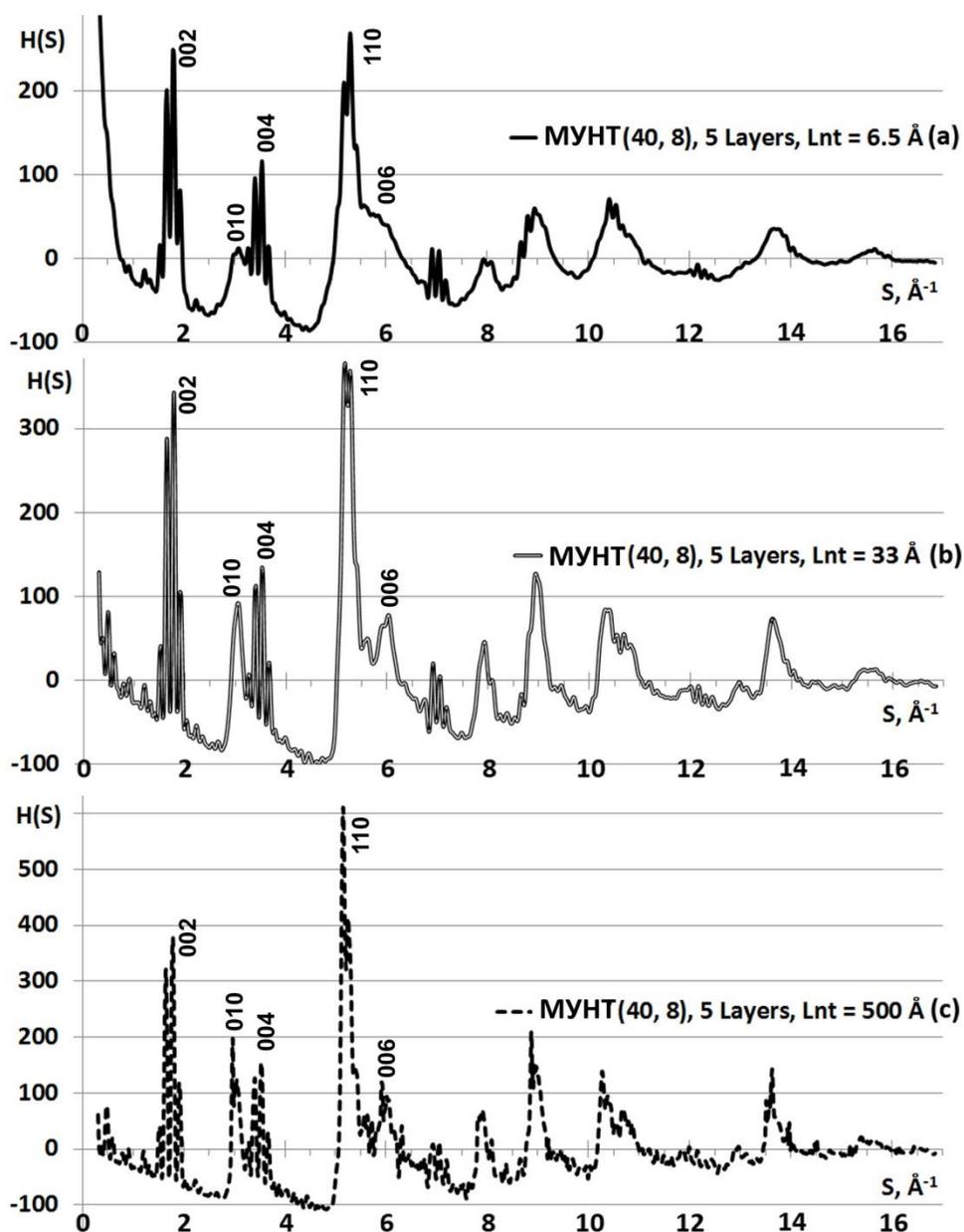


Рис. 3.11 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для МУНТ внутреннего слоя (40, 8), 5 слоев, различной длины

Как и в случае ОУНТ, ахиральные многослойные трубки при больших длинах ведут себя совершенно по-другому (рис. 3.12), нежели рассмотренные выше (рис. 3.11) хиральные. Так, на $H(S)$ от трубки типа «зиг-заг» возникают высокие узкие линии интенсивности при величинах дифракционного вектора $S \approx 2.95 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (010)) и $S \approx 8.85 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (030)); на $H(S)$ «кресла» – это пик при $S \approx 5.11 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (110)).

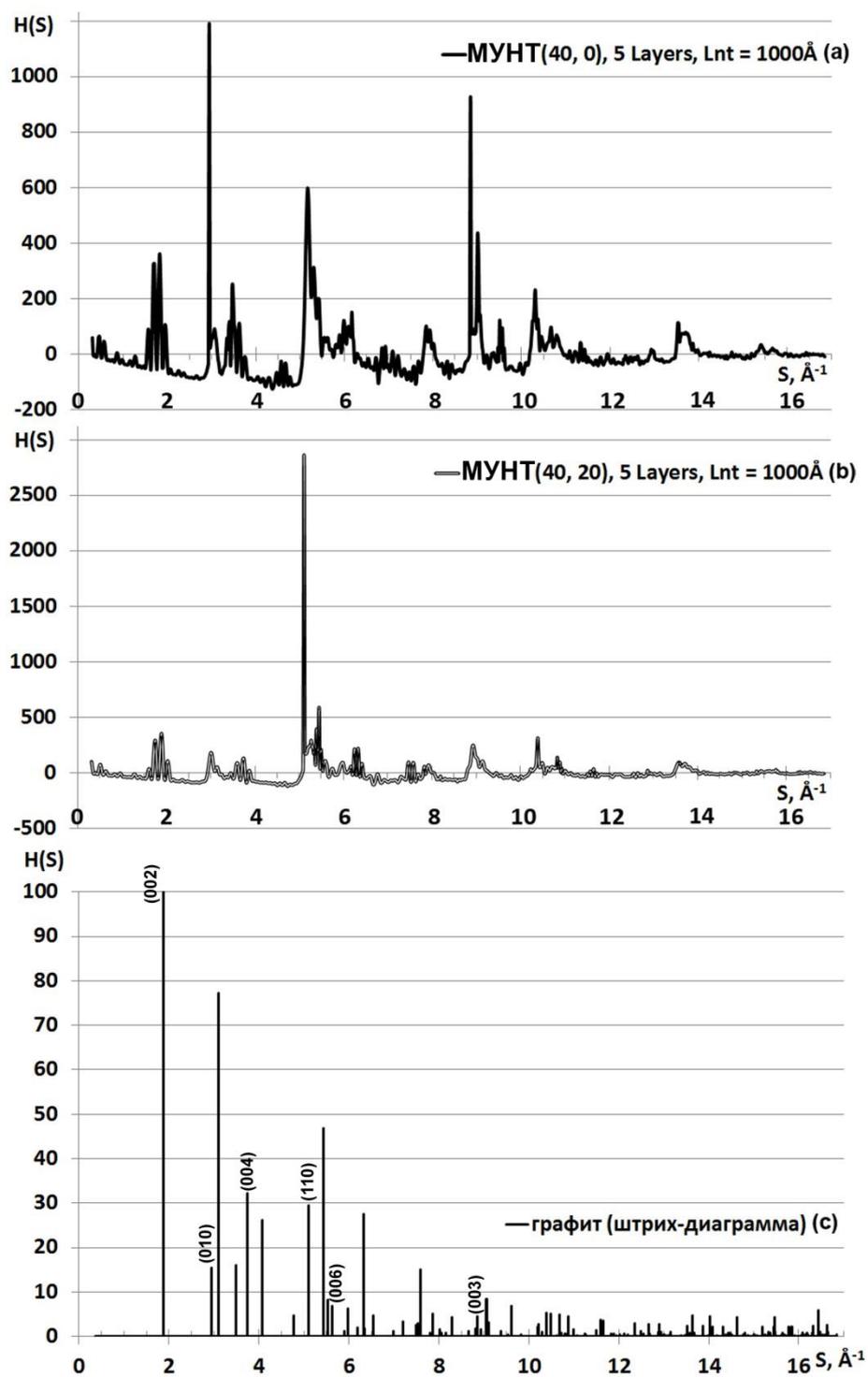


Рис. 3.12. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для 5-слойных МУНТ типа «зиг-заг» (40, 0) (а), «кресло» (40, 20) (б) длины 1000\AA и штрих-диаграмма графита (с)

На рис. 3.12с представлена штрих-диаграмма идеального графита. Сопоставив ее с полученными кривыми $H(S)$, можно определить индексы

отражений (hkl), соответствующие данным узким линиями интенсивности. Оказалось, что на дифракционной картине трубки типа «зиг-заг» узкие линии возникают для отражений (010) и (030); на дифракционной картине «кресла» – это отражение (110) (рис. 3.12с).

Как можно заметить, на кривой распределения $H(S)$ МУНТ (рис. 3.11, 3.12) имеются осцилляции. Однако их природа несколько иная, чем природа осцилляций на $H(S)$ ОУНТ. Видно, что здесь осцилляции сконцентрированы в окрестностях положений отражений графита типа (001) (рис. 3.12, 3.13). Их возникновение связано с дискретностью изменения радиусов кривизны цилиндрических поверхностей различных слоев, что приводит к небольшому различию в расстояниях между атомами, принадлежащими разным поверхностям многослойной нанотрубки. Как результат в расчетной формуле (2.33) оказывается множество очень близких расстояний, что и приводит к возникновению «биений» кривой $H(S)$.

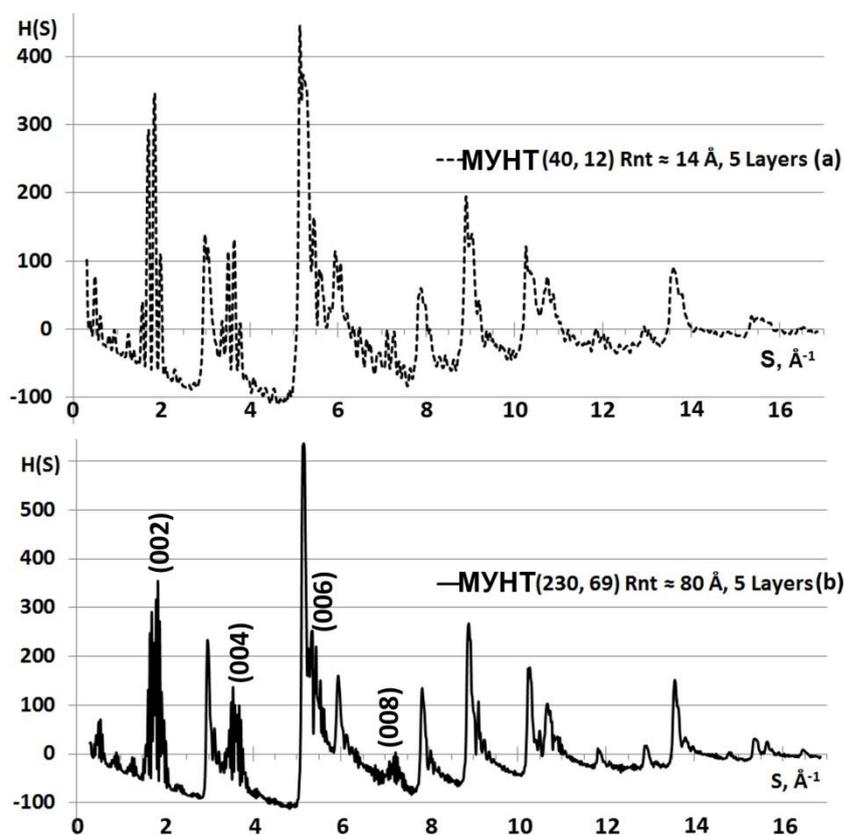


Рис. 3.13. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для МУНТ степени хиральности 0.3 различного радиуса внутреннего слоя R_{nt}

С увеличением радиуса внутреннего слоя (при сохранении числа слоев и длины нанотрубки) происходит увеличение числа атомов и возможных межатомных расстояний в кластере. Это приводит к уменьшению периода и увеличению «густоты» осцилляций в областях отражений (001) (рис. 3.13b).

Аналогично случаю с ОУНТ, при построении атомных конфигураций МУНТ в некотором диапазоне изменения внутреннего радиуса, возникающие осцилляции сглаживаются.

Для изучения того, как степень хиральности влияет на интерференционную функцию были смоделированы наборы нанотрубок с фиксированными длиной, числом слоев и хиральности, а радиус внутреннего слоя варьировался в пределах 10-20Å, 20-30Å, 30-40Å и т.д (для устранения осцилляций). Для каждого диапазона изменения радиуса внутреннего слоя были рассчитаны «усредненные» $H(S)$ для МУНТ степеней хиральности 0, 0.3 и 0.5 (рис. 3.14).

Видно, что трубки различной хиральности имеют ряд отличий. Функции $H(S)$ для трубок типа «зиг-заг» (рис. 3.14a) и типа «кресло» (рис. 3.14c), кроме разницы в ширине и интенсивности максимума (110) обладают следующими отличиями:

1) второй ($S \approx 2.97 \text{Å}^{-1}$) и третий ($S \approx 3.47 \text{Å}^{-1}$) интерференционные максимумы на $H(S)$ трубки типа «зиг-заг» находятся на $\Delta S \approx 0.5 \text{Å}^{-1}$ друг от друга и практически одинаковы по величине. На $H(S)$ «кресла» для аналогичных пиков разница $\Delta S \approx 0.7 \text{Å}^{-1}$ (второй пик располагается при $S \approx 3.01 \text{Å}^{-1}$, третий – при $S \approx 3.71 \text{Å}^{-1}$), интенсивность третьего максимума существенно меньше, чем второго;

2) на $H(S)$ трубки типа «зиг-заг» интерференционный максимум при $S \approx 5.97 \text{Å}^{-1}$ широкий с еле заметным расщеплением на два ($S \approx 5.89 \text{Å}^{-1}$ и $S \approx 6.07 \text{Å}^{-1}$), в то время как на $H(S)$ трубки типа «кресло» присутствуют два четких пика при $S \approx 5.97 \text{Å}^{-1}$ и $S \approx 6.29 \text{Å}^{-1}$;

3) на $H(S)$ трубки типа «зиг-заг» присутствуют небольшие максимумы при $S \approx 4.57 \text{ \AA}^{-1}$, $S \approx 6.87 \text{ \AA}^{-1}$, $S \approx 9.51 \text{ \AA}^{-1}$, которых нет на дифракционной картине трубки типа «кресла»;

4) на $H(S)$ трубки типа «кресло» присутствует максимум при $S \approx 7.49 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (008)), которого нет на $H(S)$ трубки типа «зиг-заг»;

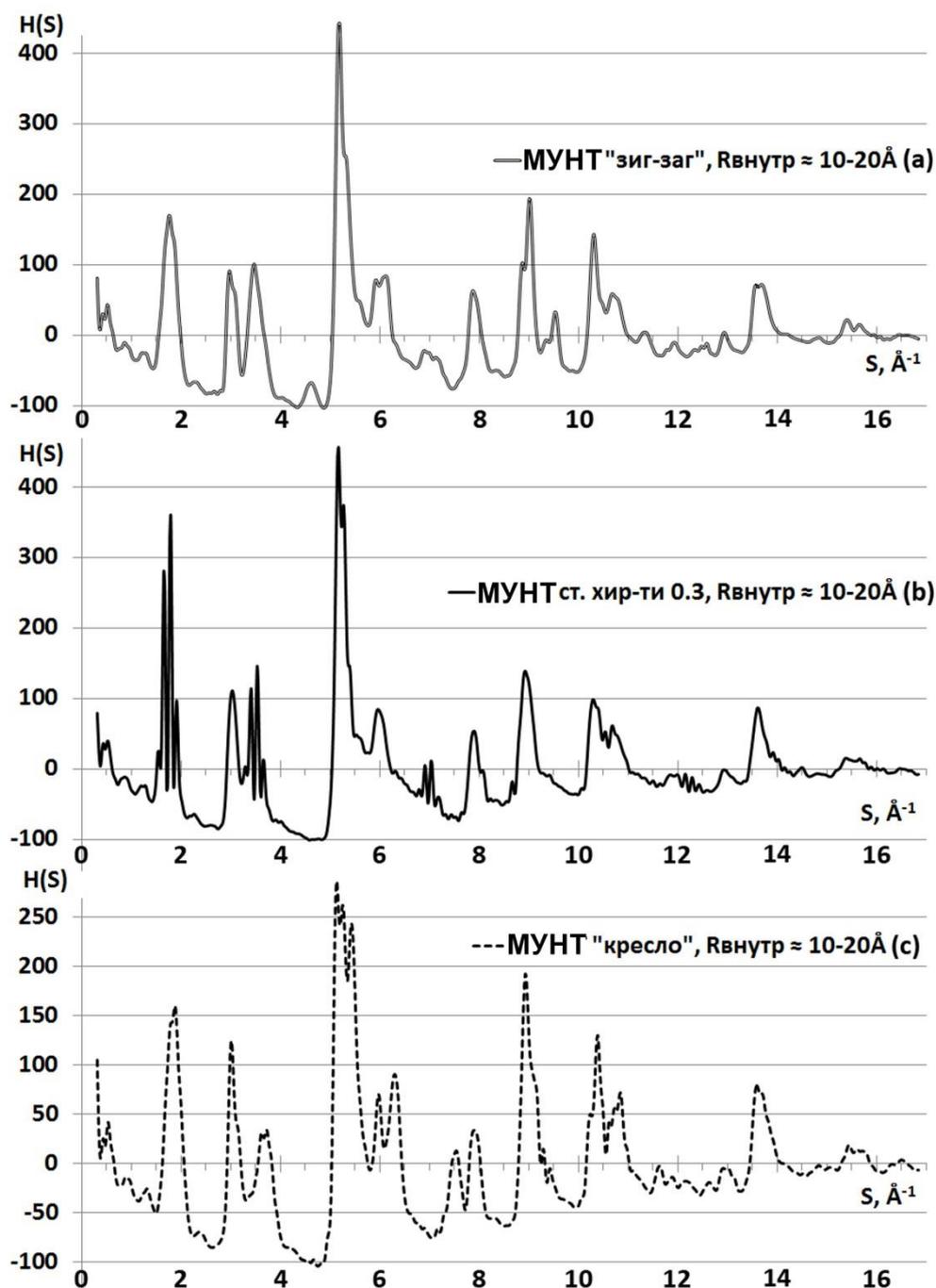


Рис. 3.14 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для наборов МУНТ различной степени хиральности радиуса внутреннего слоя $10-20 \text{ \AA}$

Интерференционные функции $H(S)$, рассчитанные для хиральных нанотрубок, в отличие от таковых для ахиральных, даже после «усреднения» имеют некоторые осцилляции в областях отражений типа (001) (рис. 3.14b). По данным осцилляциям они и могут быть определены. $H(S)$ 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. Так, интерференционная функция, представленная на рис. 3.14b имеет ряд сходств в виде наличия/отсутствия некоторых максимумов интенсивности, описанных выше, как с $H(S)$ трубок типа «зиг-заг», так и типа «кресло». При этом по кривым рассеяния можно отличить трубки типа «зиг-заг», «кресло» и хиральные без конкретизации степени хиральности. Степень хиральности можно лишь приближенно оценить, исходя из рассчитанной кривой $H(S)$.

Выполненные выше расчеты для различных радиусов внутреннего слоя также показали, что, с увеличением радиуса внутреннего слоя при прочих неизменных параметрах (типе, длине, числе слоев, хиральности), сколь либо существенных изменений на кривых $H(S)$ не наблюдается: на каждые 10-15Å увеличения радиуса рост фона в среднем не превышает 0.1-0.3%, рост интенсивности максимумов – 1-3%. Конечно, если производить сравнение $H(S)$ для трубок существенно больших радиусов внутреннего слоя (200-300Å), то разница будет заметнее, но лишь количественно в величине интерференционных максимумов (вплоть до 20-30% роста при увеличении радиуса на 250-300Å). Однако эти количественные изменения приводят к тому, что дифракционная картина становится более контрастной с высокими и узкими интерференционными максимумами.

Такой результат вполне объясним. При незначительных изменениях диаметра МУНТ, радиус кривизны также меняется незначительно. Это приводит к тому, что число всевозможных межатомных расстояний (для используемой расчетной формулы) возрастает несущественно. Также нельзя забывать про потери точности при расчете.

При рассмотрении влияния постоянства/изменяемости межслоевого расстояния следует еще раз вспомнить, что лишь для 5 степеней хиральности МУНТ типа «русская матрешка» будет иметь постоянное межслоевое расстояние. Однако это не означает, что для МУНТ с внутренним слоем, характеризуемым одной из этих пяти степеней хиральности, нельзя сформировать многослойную трубку переменного межслоевого расстояния. Поэтому были смоделированы 4-слойные МУНТ с внутренним слоем (40, 0) радиуса $\approx 15.66\text{\AA}$ длины $\approx 120\text{\AA}$ с постоянным (3.52\AA для трубок типа «зиг-заг») и переменным (в допустимых для углеродных материалов с sp^2 -гибридизацией пределах: $3.354\text{-}3.600\text{\AA}$) межслоевым расстоянием (рис. 3.15).

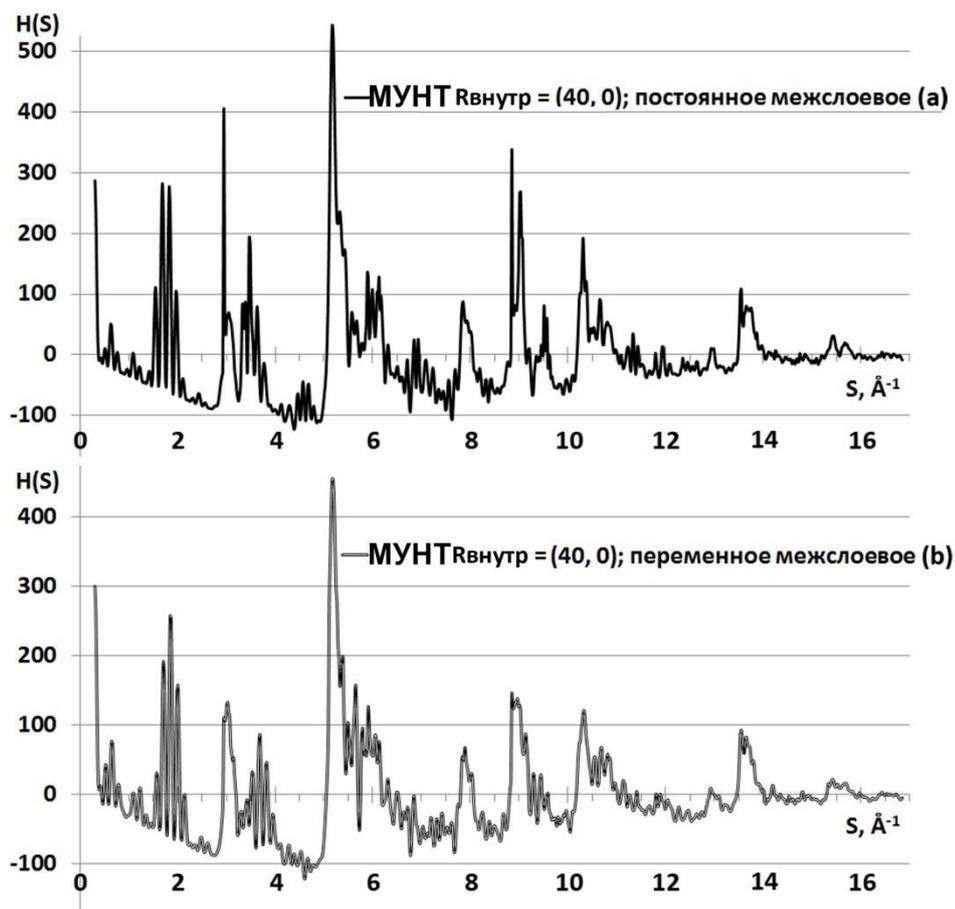


Рис. 3.15 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ МУНТ (40, 0) с постоянным (a) и переменным (b) межслоевым расстоянием

Анализ полученных кривых $H(S)$ показал (рис. 3.15), что наблюдаемые на дифракционных картинах отличия аналогичны отличиям между и

хиральными МУНТ и МУНТ типа «зиг-заг», представленным выше (рис. 3.14). Причина в том, что при переменном межслоевом расстоянии все слои образованы из трубок различной степени хиральности, что в целом дает хиральную МУНТ и соответствующее распределение $H(S)$. Поэтому отсутствует необходимость учета постоянства/переменности межслоевого расстояния.

Дополнительно можно отметить, что число атомов в таких моделях может оказаться достаточно большим (сотни тысяч, миллионы и выше), что приведет к слишком длительным расчетам. Поэтому все модельные нанотрубки строились с учетом сохранения расстояния между отдельными слоями.

При исследовании МУНТ с различным числом слоев были построены модели нанотрубок длиной $\sim 80 \text{ \AA}$ с числом слоев от 2 до 40:

- а) «зиг-заг» (внутренний слой (40, 0));
- б) «кресло» (внутренний слой (40, 20));
- с) хиральная МУНТ (внутренний слой (40, 12))

Для всех трех типов нанотрубок влияние числа слоев на картину рассеяния оказалось одинаковым. На рис. 3.16 приведены S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для хиральной МУНТ радиуса внутреннего слоя $\sim 13.92 \text{ \AA}$.

При малом числе слоев (рис. 3.16а) на $H(S)$ наиболее явно проявляются лишь максимумы интенсивности, соответствующие отражениям (002) и (004), остальные максимумы (001) практически незаметны. С увеличением числа слоев (рис. 3.16б) наблюдается рост интенсивности указанных пиков: чем больше слоев, тем максимумы выше и уже. Так, при числе слоев в несколько десятков (рис. 3.16с) и больше данные пики представляются в виде высоких узких линий. Также начинают более явно (хоть и в меньшей степени чем (002) и (004)) проявляться и другие линии из серии (001) (рис. 3.16б и 3.16с).

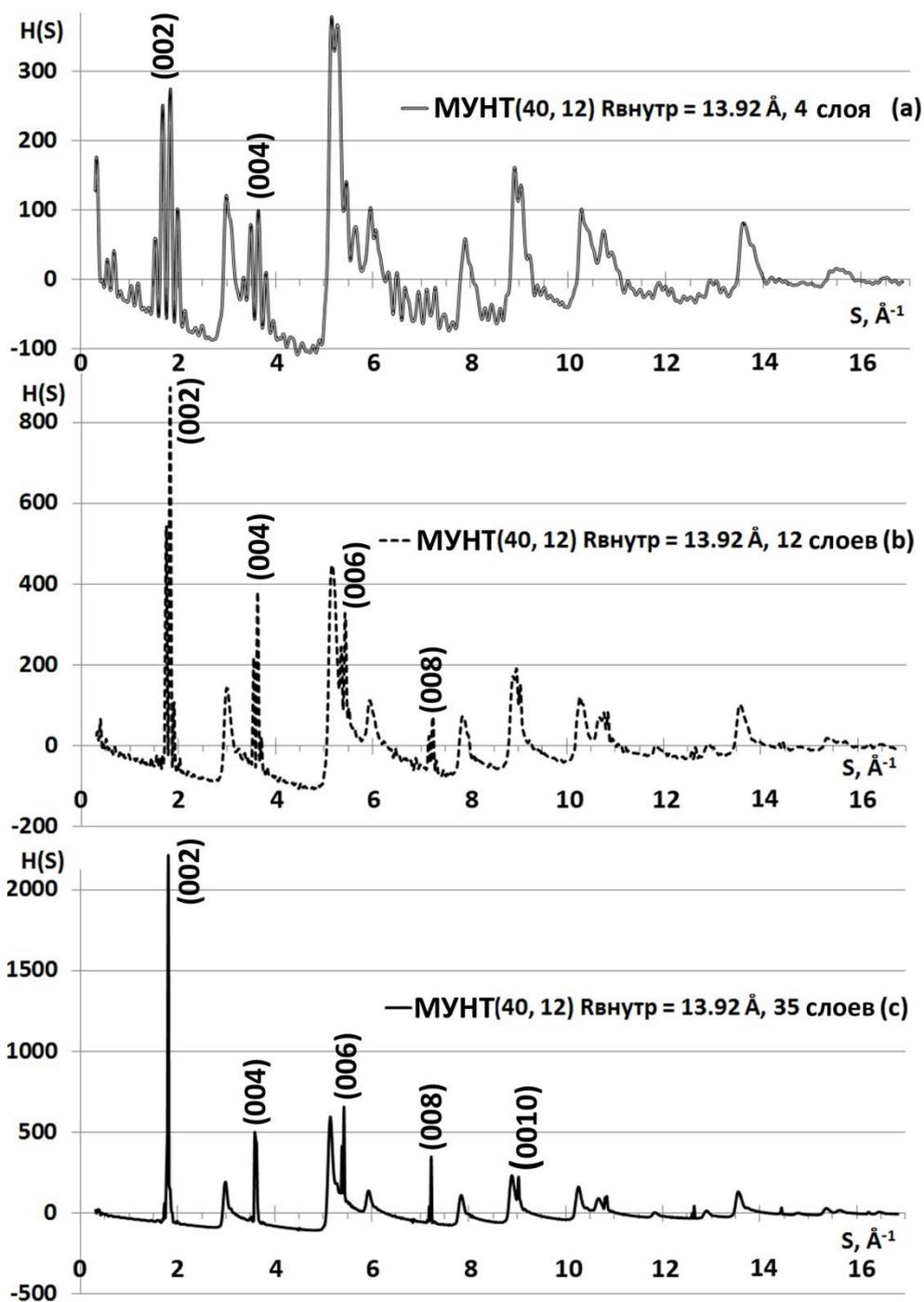


Рис. 3.16 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ МУНТ (40, 12) длины 80Å с различным числом слоев

Таким образом, с увеличением числа слоев в образце возникают области упорядочения в направлении, перпендикулярном оси нанотрубки.

Примечательно, что данные узкие линии интенсивности возникают в тех же областях $H(S)$, в которых ранее наблюдались осцилляции. Возникновение

высоких пиков интенсивности приводит к тому, что при сохранении масштаба $H(S)$ осцилляции трудно идентифицируемы.

Все имеющиеся образцы УНТ, как правило, неоднородны по составу и содержат в себе МУНТ различных характеристик. Условия синтеза позволяют производить контроль числа слоев и радиуса МУНТ в некоторых пределах, в то время как контроль степени хиральности более затруднителен. Для подбора модели, распределение интенсивности которой окажется наиболее близким к экспериментальной рентгенограмме, необходимо производить построение атомных конфигураций, которые будут содержать различные по характеристикам МУНТ: с варьированием числа слоев, варьированием радиуса внутреннего слоя, и т.д., либо одновременным варьированием нескольких параметров. Для полученных модельных «смесей» рассчитываются соответствующие интерференционные функции, и производится подбор кривой $H(S)$ наиболее близкой экспериментальной.

По данной схеме, можно, к примеру, рассчитать усредненные дифракционные картины от смеси, содержащей МУНТ различной хиральности, в некотором диапазоне изменения внутреннего радиуса и числа слоев. Для смеси, содержащей МУНТ радиуса внутреннего слоя $10\text{-}20\text{\AA}$, с числом слоев $5\text{-}10$, длиной $80\text{-}100\text{\AA}$ рассчитанная кривая $H(S)$ представлена на рис. 3.17.

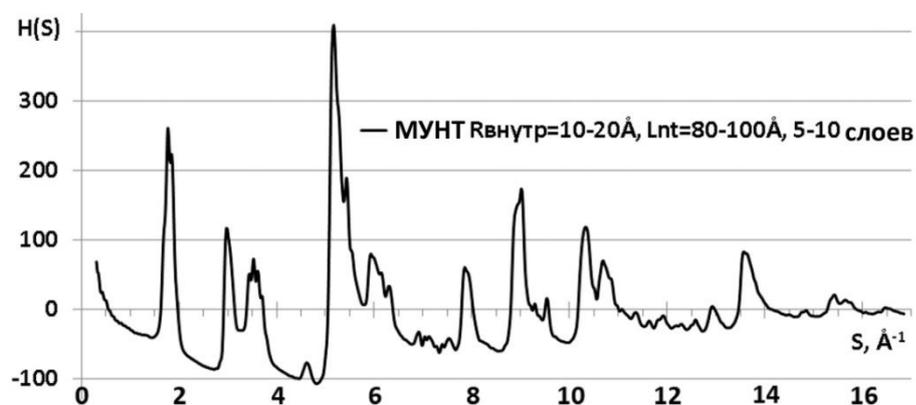


Рис. 3.17 s-взвешенная интерференционная функция $H(S)$ от набора МУНТ радиуса внутреннего слоя $10\text{-}20\text{\AA}$, длины $80\text{-}100\text{\AA}$, состоящая из $5\text{-}10$ слоев

МУНТ указанных параметров близки к экспериментально синтезируемым образцам, поэтому представленная $H(S)$ (рис. 3.17) может быть использована как первоначальная модельная интерференционная кривая при идентификации МУНТ в образце углеродного материала.

Очевидно, что именно «усреднение» $H(S)$ для МУНТ различного радиуса внутреннего слоя (рис. 3.14, 3.17) приводит к получению сглаженной дифракционной картины, с отсутствием осцилляций в отражениях графита типа (001). Усреднение трубок, одинаковых по радиусу внутреннего слоя (хиральности), но с различным числом слоев лишь уменьшает интенсивность максимумов (001) и размывает их.

Так возможно формирование модельных наборов МУНТ внутреннего радиуса 10-20, 20-30, 30-40 Å и т.д., длиной превышающей внутренний диаметр, с числом слоев (для каждой модели) 5-10, 10-15, 15-20 и т.п. Все рассчитанные распределения $H(S)$ впоследствии могут использоваться при анализе результатов рентгенографических исследований углеродных материалов различного происхождения.

Следует отметить, что в реальных образцах углеродных материалов различного происхождения может присутствовать определенная доля графитовой компоненты. Поэтому было произведено сопоставление «усредненной» модельной $H(S)$ (для нанотрубок с фиксированным числом слоев, переменного радиуса внутреннего слоя, различной хиральности) с $H(S)$ соответствующего по размеру, числу слоев и количеству атомов листа графита. Так, были построены модели 4-слойных трубок в диапазоне радиуса внутреннего слоя 10-15Å, длины 60-80Å и «кристалл» гексагонального графита, содержащий 4 слоя, размеры 35x60 ячеек (соответствует 80 на 120Å); число атомов ~17 000. Соответствующие кривые $H(S)$ приведены на рис. 3.18.

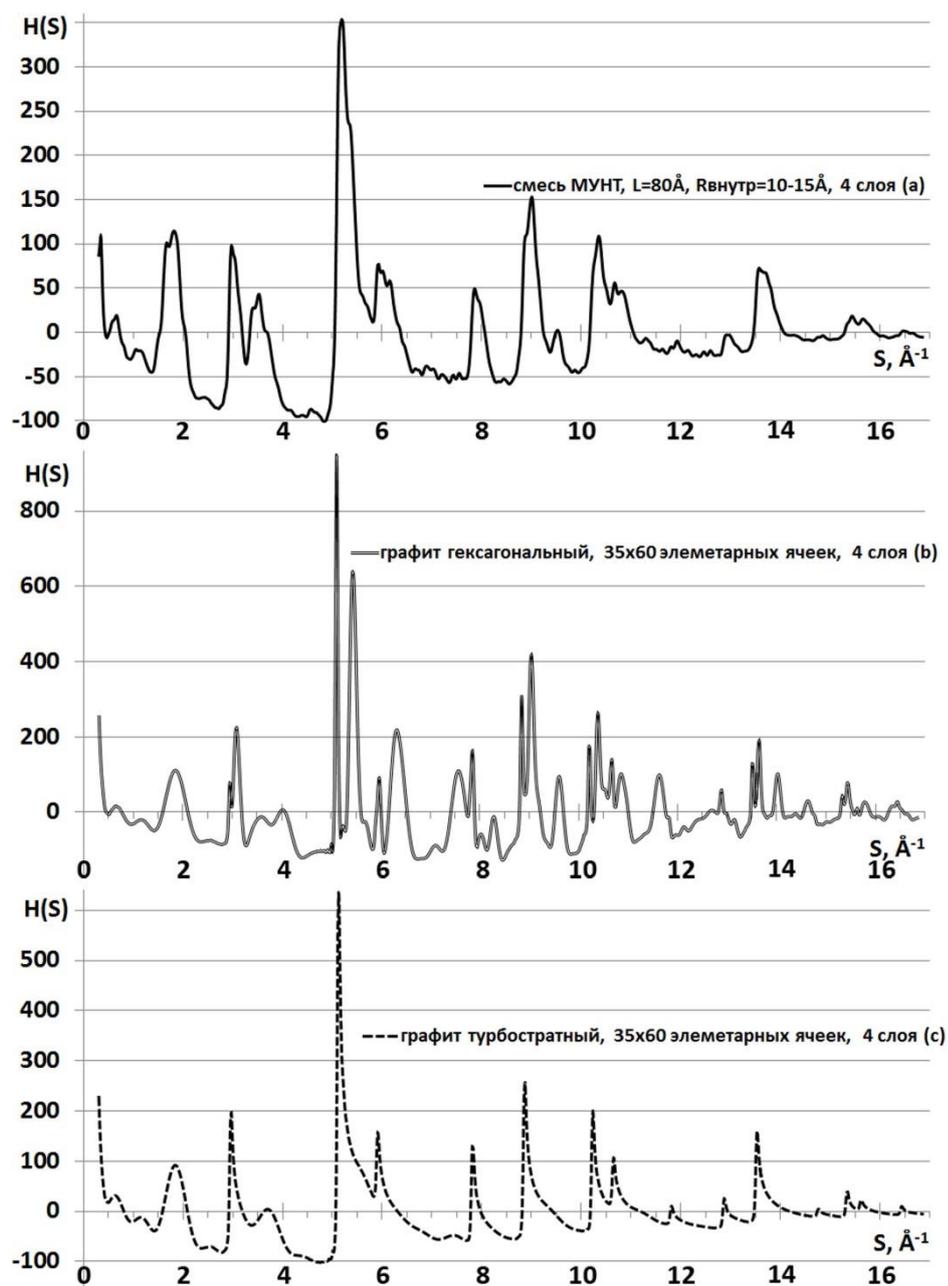


Рис. 3.18 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для смеси МУНТ радиуса 10-15 \AA , 4 слоя (а), гексагонального графита (b) и турбостратного графита (с) 35x60 элементарных ячеек, 4слоя

Дифракционные картины от «средней» МУНТ и соответствующего образца графита имеют существенные отличия, так что в образце углеродного материала их можно отличить друг от друга. Несмотря на то, что положения максимумов интенсивности местами совпадают (особенно максимум, соответствующий отражению (002)), качественно имеется

множество отличий. Так, кривая $H(S)$ для графита уже при 4 слоях имеет большое число высоких узких линий в отражениях типа (hkl) , чем близка к картине рассеяния кристаллических веществ. В случае бóльшего числа слоев в обоих типах образцов, линии становятся все более высокими и узкими. Однако в графите это присуще большинству интерференционных максимумов, в то время как в нанотрубке наибольший рост интенсивности наблюдается преимущественно в пиках (002) и (004) .

Однако в случае турбостратного графита неправильным расположением слоев (развороты, смещения отдельных сеток), соответствующая дифракционная картина (рис. 3.18с) имеет рентгеноаморфный вид, исчезают отражения типа (hkl) , остаются только $(00l)$, $(hk0)$ и $(0k0)$; $H(S)$ такого графита имеет сходства с интерференционной функцией для МУНТ (рис. 3.18а). Разница заключается лишь в интенсивности и ширине максимумов. Дополнительно, при уменьшении ОКР (т.е. уменьшения размера «кристаллита») максимумы становятся шире и $H(S)$ турбостратного графита еще больше размывается.

Таким образом, получается, что интерференционные функции $H(S)$ для набора различных по характеристикам МУНТ и от графита, с различными вариациями размеров и положений слоев в ряде случаев будут иметь много сходств, соответственно, при рентгенографических исследованиях «грязного» образца, точное определение состава окажется непростой задачей.

3.2.2. Построение моделей МУНТ типа «свиток»

Изначально были проведены модельные эксперименты по определению возможности отличить МУНТ типов «русская матрешка» и «свиток» на основе получаемых распределений интенсивности. Формирование координат атомов в хиральных свитках до сих пор остается открытым вопросом, поэтому производилось сравнение $H(S)$ рассчитанных лишь для ахиральных нанотрубок данных двух типов.

С учетом того, что модели МУНТ типа «свиток» и «русская матрешка» одинаковых внешнего и внутреннего радиусов отличаются на один слой/виток, были смоделированы следующие структуры по типу «кресло»:

- «русская матрешка»: $R_{\text{внутр}} = 13.56\text{\AA}$ (40, 20), $R_{\text{внешн}} = 30.52\text{\AA}$, длина – 80\AA , число слоев – 6;
- «свиток»: $R_{\text{внутр}} = 13.56\text{\AA}$, $R_{\text{внешн}} = 30.52\text{\AA}$, длина – 80\AA , число витков – 5;

Результат расчета соответствующих кривых $H(S)$ приведен на рис. 3.19. Видно, что $H(S)$ для обоих типов МУНТ имеют множество сходств, как по положениям, так и по характеру (ширина, интенсивность) максимумов. Однако на $H(S)$ МУНТ типа «свиток» (рис. 3.19b), отсутствуют осцилляции в областях отражений типа (001), которые наблюдаются на $H(S)$ аналогичной по характеристикам МУНТ типа «русская матрешка» (рис. 3.19a).

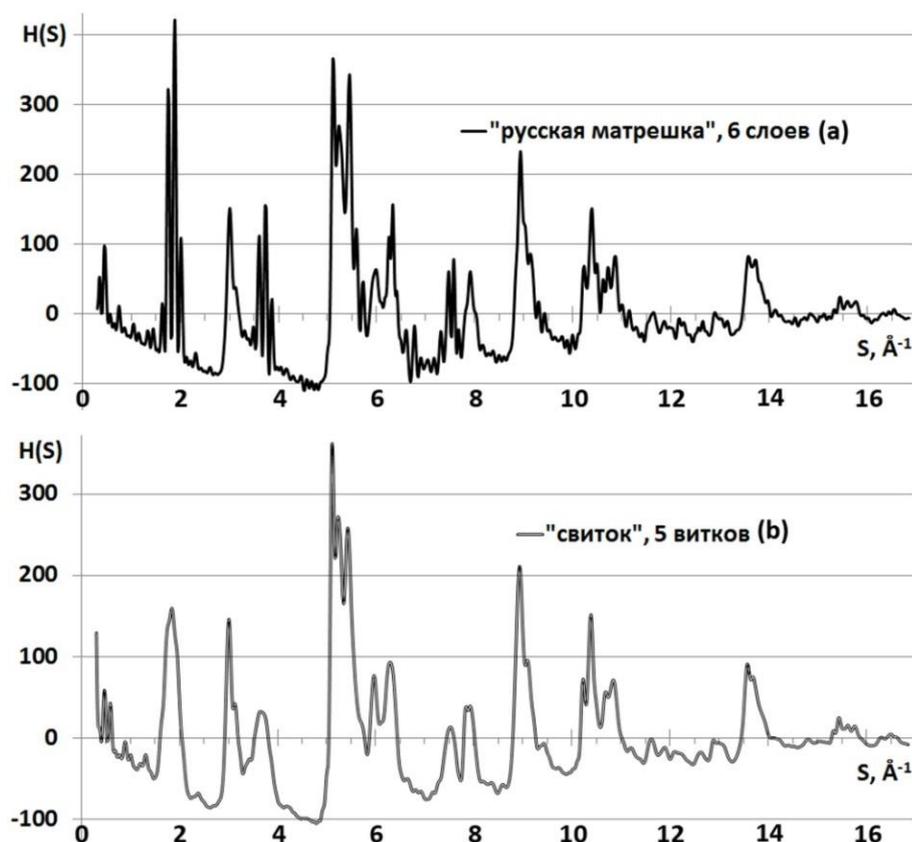


Рис. 3.19 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ МУНТ «русская матрешка» (a) и аналогичной по характеристикам МУНТ «свиток» (b)

Это позволяет сделать вывод, что именно замкнутость структур является одной и самых главных причин возникновения осцилляций. Свиток является незамкнутой структурой, соответственно на его дифракционной картине данные «биения» и отсутствуют. В остальном характер, а в ряде случаев и интенсивность пиков, одинаковы на распределении $H(S)$ обеих структур.

Так, $H(S)$ МУНТ типа «свиток» в достаточно большой степени близка к «усредненной» $H(S)$ для набора, содержащего МУНТ типа «русская матрешка» различного радиуса внутреннего слоя. В этой связи было проанализирована возможность отличить по кривым $H(S)$ смесь из МУНТ типа «свиток» от смеси из МУНТ типа «русская матрешка».

Для этого были построены наборы моделей МУНТ типа «русская матрешка» и «свиток» (по типу «кресло») с радиусом внутреннего слоя 10-15Å, длиной $\sim 80\text{Å}$, с числом слоев равным 6 (в «русской матрешке»), т.е. 5 витков в «свитке». Рассчитанные для данных модельных наборов соответствующие распределения $H(S)$ представлены на рис. 3.20.

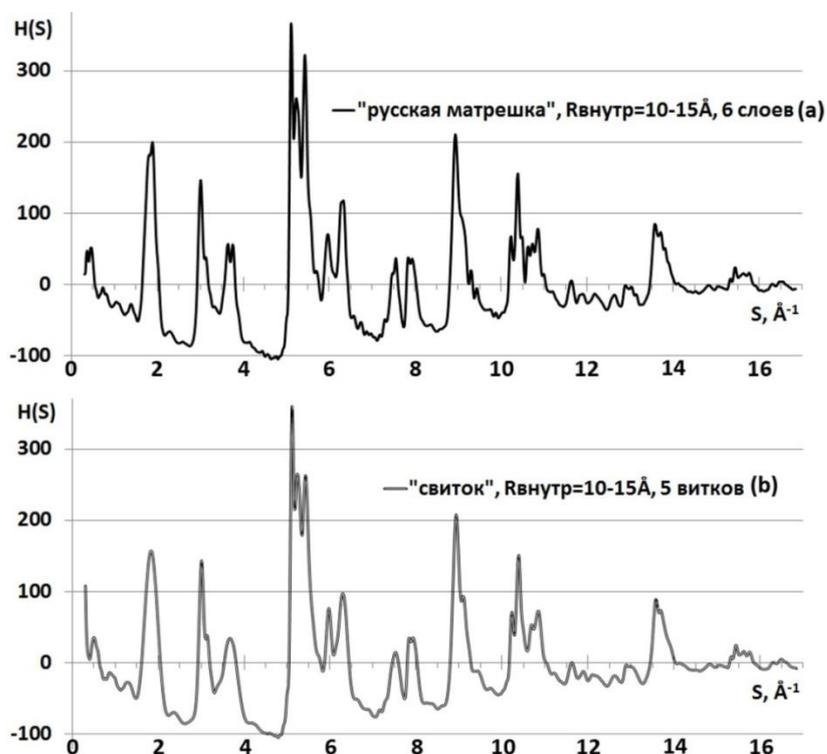


Рис. 3.20 «Усредненные» S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ от набора МУНТ «русская матрешка» (a) и МУНТ «свиток» (b)

На основе полученных результатов (рис. 3.20) можно сделать вывод, что в рентгенографическом эксперименте по дифракционным данным невозможно будет отличить образец, содержащий МУНТ типа «русская матрешка» различных конфигураций, от образца, в состав которого входит множество различных по характеристикам МУНТ типа «свиток». Если же имеющиеся образцы окажутся настолько чистыми, что будут содержать одинаковые по всем характеристикам (типу, радиусу, хиральности и т.д.) нанотрубки (что маловероятно), то отличить Н(S) МУНТ типа «русская матрешка» от Н(S) аналогичной МУНТ типа «свиток» на рентгенограммах можно лишь по отсутствию осцилляций в «свитке». При этом данные «биения» еще нужно будет уловить в эксперименте, что тоже является непростой задачей, для решения которой необходимо определить условия проведения съемки.

Также были проведены эксперименты по выявлению влияния следующих геометрических характеристик нанотрубок типа «свиток» на картину рассеяния:

- длины;
- хиральности (только «зиг-заг» и «кресло»);
- внутреннего радиуса;
- числа витков;

Установлено, что изменение данных характеристик проявляется на Н(S) МУНТ типа «свиток» точно таким же образом, как и в случае МУНТ типа «русская матрешка», что было представлено в *Разделе 3.2.1*.

Выводы по § 3.2

В результате проведенных экспериментов по построению моделей различных МУНТ, расчету и анализу дифракционных картин рассеяния от них, было установлено, что:

1. для моделей МУНТ при длинах меньше величины внутреннего диаметра (примерно в 2 раза), Н(S) размыты, неконтрастны,

выявление характерных особенностей пиков затруднено; для интерпретации таких «рентгеноаморфных» дифракционных картин требуется специальный подход, применяемый для анализа структуры аморфных материалов; для больших длин возможно проведение анализа кривых $H(S)$;

2. при длинах превышающих диаметр в 5-6 и более раз в ахиральных МУНТ возникают высокие узкие максимумы; в случае хиральных трубок – зависимости дифракционной картины от длины нет;
3. интерференционные функции МУНТ с постоянным и переменным межслоевым расстоянием имеют ряд отличий, четкая идентификация которых затруднена: $H(S)$ для трубок с переменным расстоянием между слоями неотличимы от $H(S)$ для хиральных МУНТ;
4. влияние радиуса внутреннего слоя на $H(S)$ выявляется лишь при сопоставлении $H(S)$ от МУНТ с существенно различающимися величинами радиуса внутреннего слоя (порядка нескольких десятков и сотен ангстрем): на каждые 10-15Å увеличения радиуса рост интенсивности максимумов составляет всего 1-3%;
5. на $H(S)$ МУНТ типа «русская матрешка» присутствуют «осцилляции», сконцентрированные в областях отражений графита типа (001);
6. при построении «усредненной» кривой $H(S)$ от набора МУНТ в пределах некоторого изменения внутреннего радиуса «осцилляции» сглаживаются;
7. ахиральные МУНТ имеют ряд отличий на $H(S)$ (особенно сглаженных), по которым их можно отличить друг от друга; хиральные МУНТ можно отличить от ахиральных по виду $H(S)$ без конкретизации степени хиральности;
8. увеличение числа слоев МУНТ на кривой $H(S)$ проявляется в виде возникновения узких высоких линий в положениях отражений типа (001), характеризующих возникновение областей упорядочения;

9. идеальные МУНТ типа «свиток» можно отличить от аналогичных по характеристикам МУНТ типа «русская матрешка» лишь по отсутствию «осцилляций» на $H(S)$ в МУНТ типа «свиток»;

Если учесть, что в реальном материале присутствуют УНТ, различные по длине, радиусу, хиральности, то сформированные модели смеси МУНТ соответствуют действительности. Соответственно при моделировании наборов, содержащих различные МУНТ, характер изменения межслоевого расстояния, а также степень хиральности могут не учитываться.

МУНТ различного внутреннего радиуса (при его большом варьировании) и числа слоев будут иметь отличия на дифракционных картинах. Необходимо построение ряда «усредненных» кривых $H(S)$, создаваемых наборами МУНТ различных конфигураций. Для каждой конфигурации, отличающейся по параметрам (числу слоев, радиусу и т.д.), должны быть рассчитаны индивидуальные модельные кривые распределения, которые будут использоваться в качестве «шаблонов» при анализе экспериментальных данных рентгенографических исследований углеродных материалов. Один из примеров такой интерференционной функции приведен на рис. 3.17.

Рассмотрев МУНТ различных характеристик, можно выделить следующие ключевые отличия картин рассеяния МУНТ от ОУНТ:

1. на $H(S)$ МУНТ присутствуют максимумы, соответствующие отражениям типа (001) в графите, высота которых зависит от числа слоев, наиболее сильно выделяются максимумы, соответствующие отражениям (002) и (004); на $H(S)$ ОУНТ данных пиков нет;
2. на $H(S)$ идеальных одиночных МУНТ «биения» интенсивности более «закономерны» - они сконцентрированы в окрестностях положений отражений графита типа (001); на $H(S)$ ОУНТ данные «биения» более хаотичны, наибольшая их концентрация наблюдается в области малоуглового рассеяния ($S < 2\text{\AA}^{-1}$);

§ 3.3. Построение моделей и расчет картин рассеяния гексагональных графитовых сеток различных конфигураций

Выше (§ 3.1) было показано, что «усредненная» интерференционная функция от набора ОУНТ и графеновой гексагональной сетки имеют ряд общих черт. Однако их можно отличить друг от друга по наличию более размытых максимумов ОУНТ и полном отсутствии любых «биений» на $H(S)$ графена. В случае образцов, содержащих нанокристаллический графит различного размера и МУНТ, кривые распределения $H(S)$ ими в ряде случаев становятся похожи, и поэтому имеет смысл пронаблюдать, как изменяется дифракционная картина для графеновых слоев различных конфигураций.

3.3.1. Построение сеток, состоящих из листов графена

Из параметров графена можно выделить лишь два: длину и ширину, т.е. количество гексагональных ячеек вдоль двух кристаллографических направлений. Соответственно, рассмотрим, как на кривую $H(S)$ повлияет:

- число атомов в образце (размер листа при фиксированном соотношении сторон);
- соотношение сторон (число элементарных трансляций вдоль двух направлений);

Для исследования влияния числа атомов были смоделированы листы графена с одинаковым числом элементарных ячеек вдоль двух направлений в сетке. Таким образом, число атомов в образцах варьировалось от 200 до 80 000 (размеры листа менялись от 10×10 до 200×200 элементарных ячеек). На рис. 3.21 представлены соответствующие распределения $H(S)$.

Видно (рис. 3.21), что с увеличением числа атомов и размеров листа, положения всех пиков одинаковы. Главное отличие заключается в том, что при малом числе атомов (рис. 3.21а) интерференционные максимумы

размыты по причине малых размеров кристаллита, а также меньше по интенсивности, нежели в случае существенно большего числа атомов (3.21b).

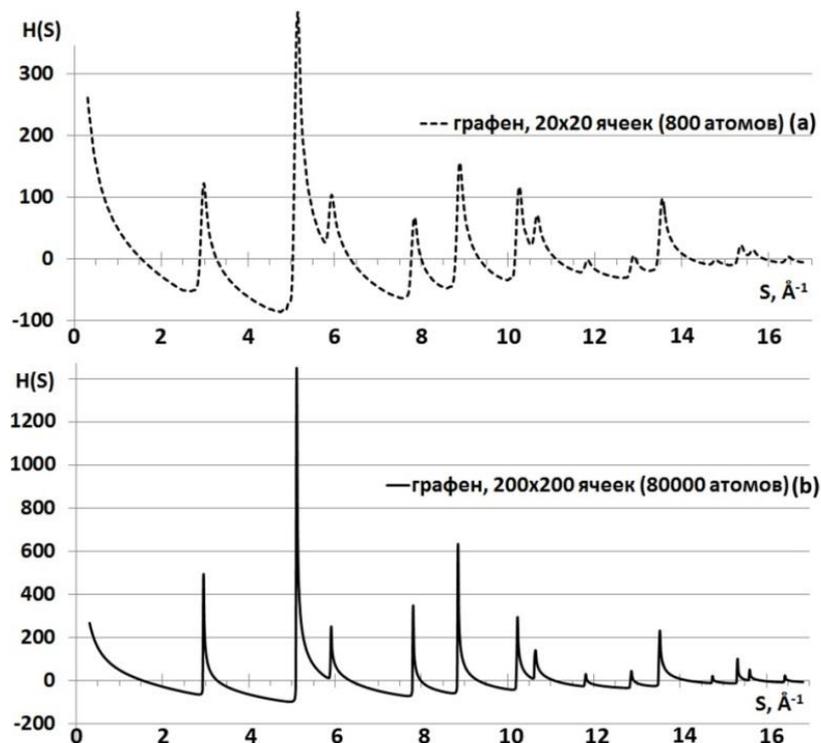


Рис.3.21 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ графена с различным числом атомов

При моделировании влияния соотношения сторон (числа элементарных ячеек вдоль двух направлений в гексагональной сетке) необходимо исключение влияния числа атомов, рассмотренное выше (рис. 3.21). Так были сгенерированы графеновые листы с числом атомов равным 3200, размеров 40x40 (соотношение сторон 1:1) и 8x200 (соотношение 1:25) элементарных ячеек. Соответствующие кривые $H(S)$ приведены на рис. 3.22.

На полученных $H(S)$ (рис. 3.22) видно, что с увеличением разницы в количестве ячеек вдоль направлений векторов элементарных трансляций a и b картина рассеяния становится размытой (рис. 3.22b), а интерференционные максимумы уменьшаются по интенсивности.

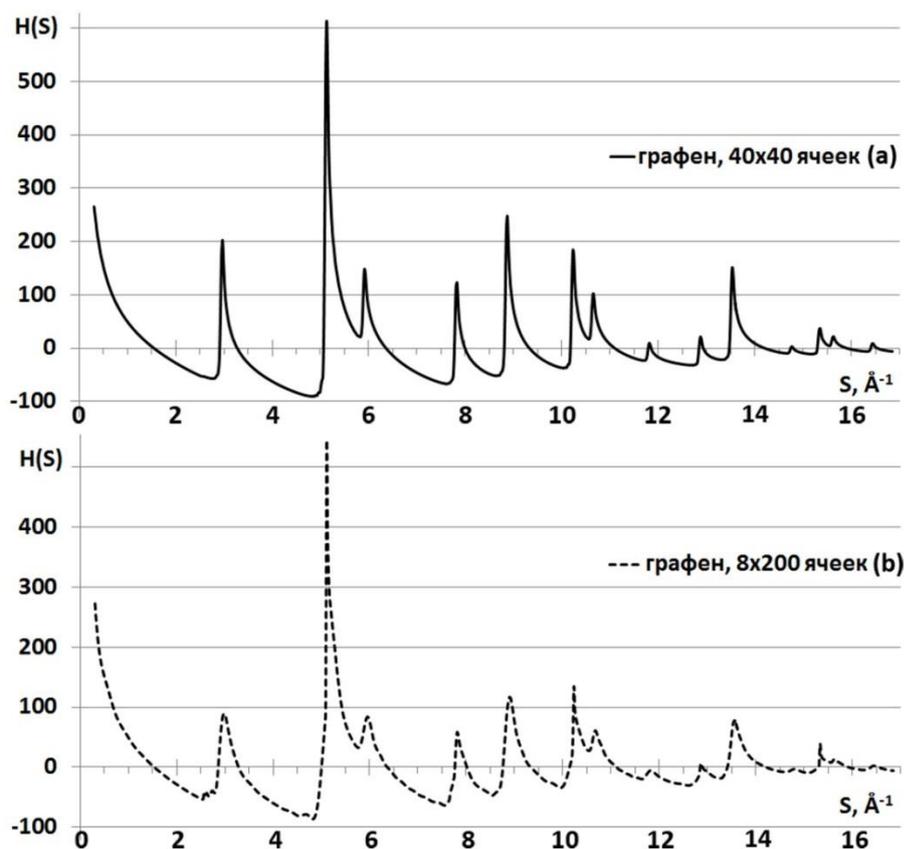


Рис. 3.22 S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для графена с соотношением числа сторон 1:1 (а) и 1:25 (б)

Тем не менее, очевидно, что кривые $H(S)$ ОУНТ (см. рис. 3.8а) и графена (рис. 3.8б, рис. 3.21-3.22) существенно отличаются по ширине максимумов.

3.3.2. Построение сеток, состоящих из листов графита

При моделировании различного по характеристикам графита, производилось исследование влияния на дифракционную картину следующих параметров:

- размеров листа (число атомов);
- соотношения сторон;
- числа слоев;

Для исследования влияния размеров были смоделированы 6-слойные модели графита с различными размерами листа в плоскости. Так число атомов в образцах варьировалось от 1200 до 120 000 (размеры листа

менялись от 10×10 до 100×100 элементарных ячеек). Соответствующие результаты расчета представлены на рис. 3.23.

На основе полученных кривых распределения (рис. 3.23) видно, что характер влияния размеров листа при сохранении соотношения сторон (1:1) аналогичен случаю графена: с увеличением числа атомов интерференционные максимумы становятся все более высокими и узкими – причина в росте размеров ОКР. При этом самый первый максимум, характеризующийся числом слоев, остается неизменным. Так, при увеличении размеров листа до бесконечности, в результате сформируются высокие одиночные линии интенсивности, и саму $H(S)$ графита можно будет представить в виде штрих-диаграммы (см. рис. 3.12с) с указанием индексов плоскостей отражения.

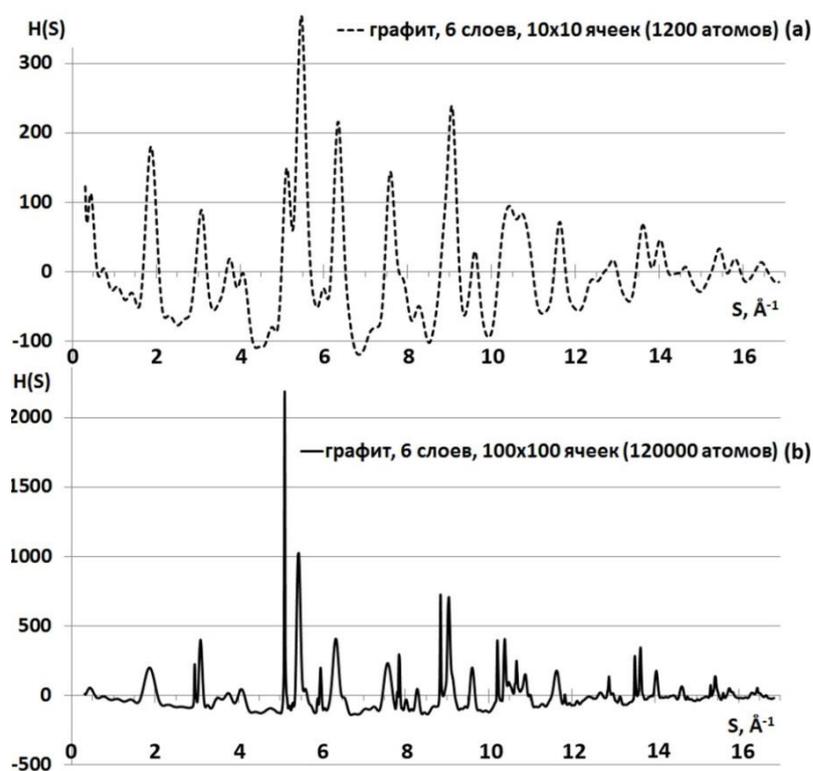


Рис. 3.23 S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ 6-слойного графита с различными размерами листа

При моделировании влияния соотношения числа элементарных ячеек вдоль двух направлений для сопоставления необходимо, чтобы число атомов

не менялось. Так, были смоделированы 6-слойные листы графита с числом атомов 19200 следующих размеров: 40 на 40 элементарных ячеек (соотношение 1:1) и 8 на 200 элементарных ячеек (соотношение сторон 1:25). Результаты расчета соответствующих картин рассеяния представлены на рис. 3.24.

Оказалось, что с увеличением числа трансляций преимущественно вдоль одного из направлений пики уменьшаются по интенсивности и становятся шире (рис. 3.24а). Картина рассеяния, в целом, становится диффузной. Но, в отличие от графена, при этом возникает узкий максимум в виде одиночной линии при величине модуля дифракционного вектора $S \approx 5.2 \text{ \AA}^{-1}$ (отражение (110)). Здесь сказывается вариация размера ОКР по разным направлениям: чем больше размер графитового листа в одном из направлений, тем уже возникающий интерференционный максимум. Аналогичная особенность ранее наблюдалась для ахиральных МУНТ типа «кресло» (см. рис. 3.12б).

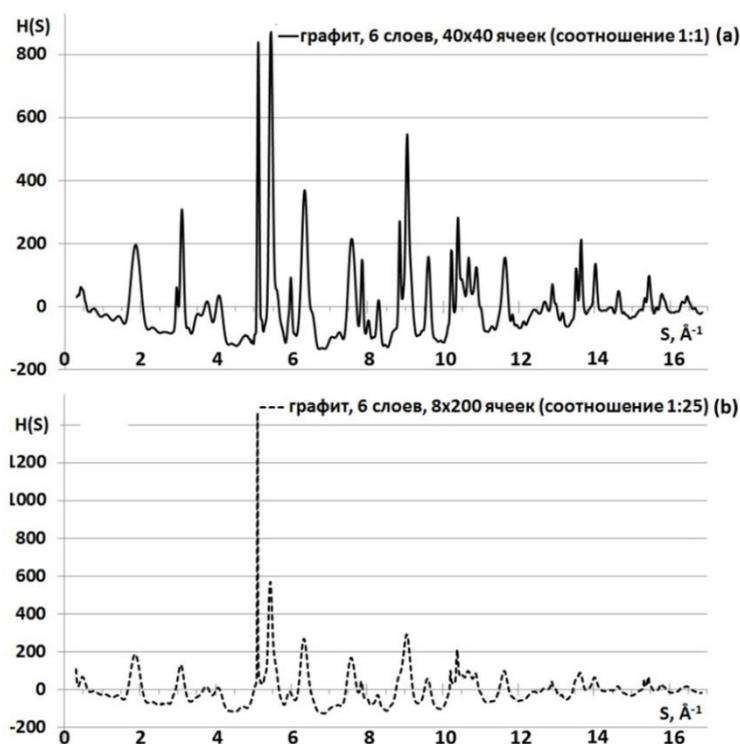


Рис. 3.24 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ 6-слойного графита с соотношением числа сторон 1:1 (а) и 1:25 (б)

При построении моделей графита с различным числом слоев возможны следующие варианты:

1. размер листа остается постоянным, соответственно с увеличением числа слоев увеличивается число атомов в образце. Так были смоделированы образцы с размерами 40x40 ячеек с числом слоев от 2 до 30;
2. число атомов в образце остается постоянным, соответственно с увеличением числа слоев уменьшается размер самого листа. Так были смоделированы образцы с числом слоев от 2 до 30, число атомов было $\approx 100\ 000$, размеры листа подбирались;

Оба предложенных варианта дали одинаковый результат: с увеличением числа слоев интерференционная функция становилась близка к $H(S)$ для кристаллических веществ: возникали высокие узкие максимумы (рис. 3.25). Первый максимум – отражение (002) характеризует число слоев в образце: чем больше слоев, тем данный максимум интенсивнее.

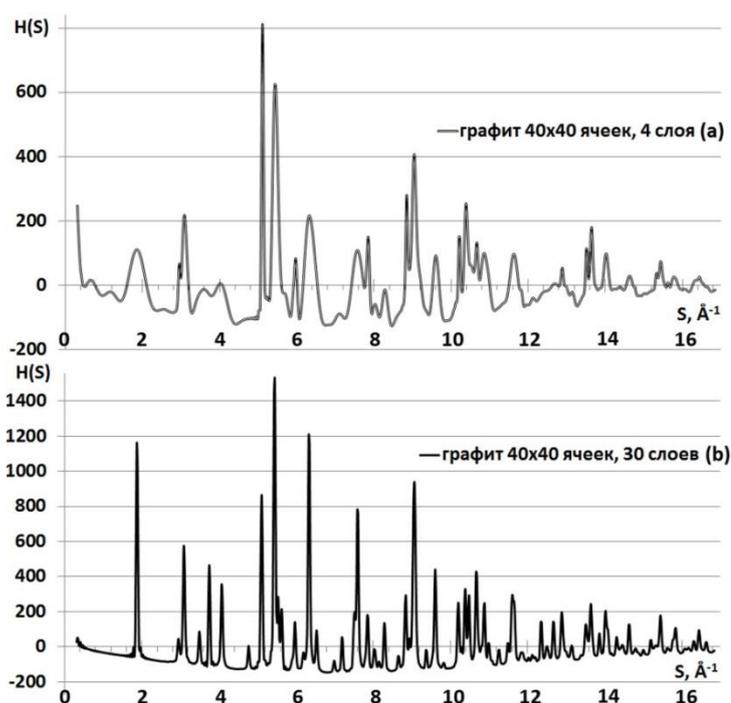


Рис.3.25 s-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для гексагонального графита размера 40x40 ячеек с различным числом слоев

При этом очевидно, что полученная кривая $H(S)$ имеет множество отражений (hkl), отсутствующих на $H(S)$ МУНТ с таким же большим числом слоев (см. рис. 3.16с). Все кривые $H(S)$ идеального графита имеют существенно больше максимумов, чем кривые $H(S)$ МУНТ. Поэтому данные типы образцов могут быть идентифицированы в эксперименте.

§ 3.4. Построение моделей и расчет картин рассеяния искаженных углеродных структур различных конфигураций

3.4.1. Построение моделей со случайными смещениями атомов

При построении моделей со случайным смещением атомов относительно их положений равновесия для примера была взята 8-слойная МУНТ с внутренним слоем (40, 12) радиуса $\approx 13.82\text{\AA}$ длины $\approx 80\text{\AA}$ и рассчитаны картины рассеяния для нее. Далее были введены искажения, в соответствии с методикой, описанной в 2.2.1: величина максимального смещения по всем координатам была выбрана равной 0.1\AA ; после этого вновь были рассчитаны картины рассеяния. Сравнение полученных кривых $H(S)$ приведено на рис. 3.26.

Видно (рис. 3.26), что характер кривой $H(S)$ при внесении колебаний атомов не изменился: пики интенсивности располагаются при тех же значениях модуля дифракционного вектора S . Самое главное изменение – это уменьшение интенсивности интерференционных максимумов при больших значениях модуля S . Чем больше величина максимального смещения, тем более близкие пики интенсивности (при меньших значениях модуля S) будут захватываться.

Таким образом, путем таких искажений можно получить незначительные уменьшения значения интенсивности интерференционных максимумов на «хвосте» кривой $H(S)$.

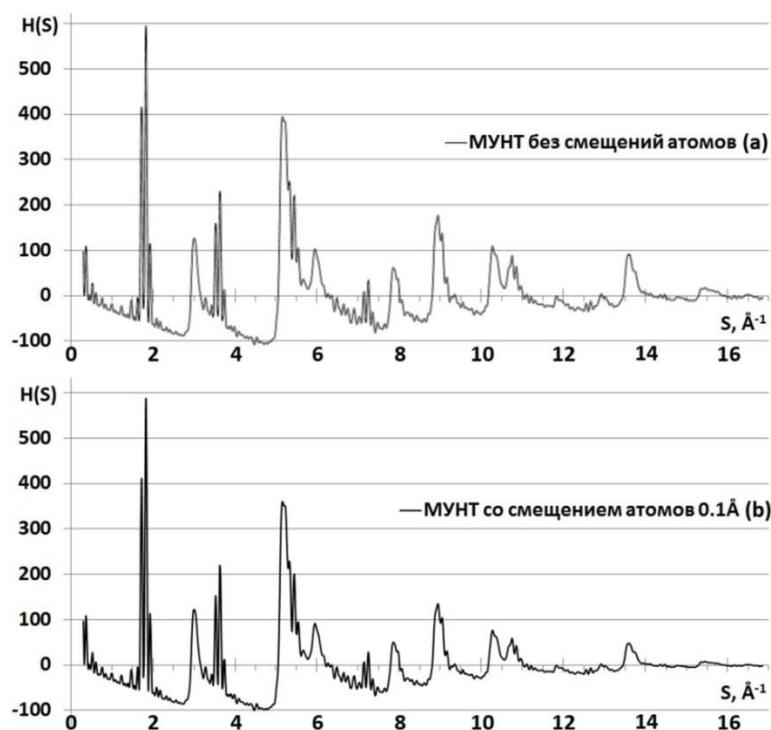


Рис. 3.26 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для МУНТ без смещения атомов (a) и со смещением атомов (b)

3.4.2. Моделирование плотноупакованных структур

При моделировании ГПУ из нанотрубок при расчете расстояния между трубками необходимо учитывать их внешний радиус, чтобы различные УНТ не перекрыли друг друга, находились друг от друга на допустимом расстоянии. Также необходимо не забывать, что плотная упаковка, или «сросток» УНТ, соответствующий реально синтезируемым образцам нанотрубок (содержащих трубки очень близких структурных характеристик (радиуса, длины и т.д.)) достигается лишь тогда, когда все УНТ одинаковые.

Согласно литературным данным [8, 76, 77, 80] в процессе синтеза формируются пучки преимущественно ОУНТ. Поэтому изначально были смоделированы пучки из хиральных ОУНТ (20, 4) радиуса $\sim 7.83 \text{ \AA}$ длины $\sim 45 \text{ \AA}$. В соответствии с методикой, представленной в Разделе 2.2.2, были построены модели ГПУ в первой (7 трубок) и во второй (19 трубок) координационной сфере. Результаты в обоих случаях оказались одинаковыми. Выяснилось, что в области больших углов каких-либо

существенных идентификационных отличий (как количественных, так и качественных) между распределениями функции $H(S)$ одиночной трубки и сростка нет; вероятно, часть отличий будет наблюдаться в области малоуглового рассеяния, которое в данной работе не исследуется. Соответственно, при расчете дифракционных картин учитывается лишь собственное рассеяние каждой трубкой по отдельности, обусловленное характером расположения атомов в ней, и не зависящее от взаимного расположения отдельных УНТ. Таким образом, структура в виде «сростка» ОУНТ может быть представлена в рамках модели «механической смеси», где итоговая картина рассеяния – «сумма» отдельных составляющих, приведенная на формульную единицу.

Также в работе произведено построение модели ГПУ в первой (7 трубок) и во второй (19 трубок) координационной сфере из 5-слойной МУНТ типа «кресло», внутреннего слоя (74, 37) радиуса $\approx 25\text{\AA}$ (внешний слой (114, 57) радиуса $\approx 39\text{\AA}$) и расчет картины рассеяния для нее. Сравнение кривых $H(S)$ от одиночной МУНТ и от жгута как 7, так и 19 трубок показало, что полученные кривые распределения также близки. Самое главное отличие – рост интерференционных максимумов, соответствующих отражениям (001) (рис. 3.27).

Это связано с тем, что в сростке расстояние между трубками было выбрано таким же, как и межслоевое расстояние ($\approx 3.4\text{\AA}$), что, дает дополнительный вклад в итоговую интенсивность. Все остальные пики сглаживаются; особенно резко уменьшается интенсивность пика при $S \approx 5.2\text{\AA}$, который раньше был представлен в виде одиночной узкой линии (рис. 3.27а). В остальном картина рассеяния не имеет каких-то существенных изменений.

Таким образом, в сростках из МУНТ оказывает влияние не только собственное рассеяние МУНТ, но и когерентное рассеяния близко расположенных МУНТ. Поэтому в данном случае использовать модель «механической смеси» нельзя.

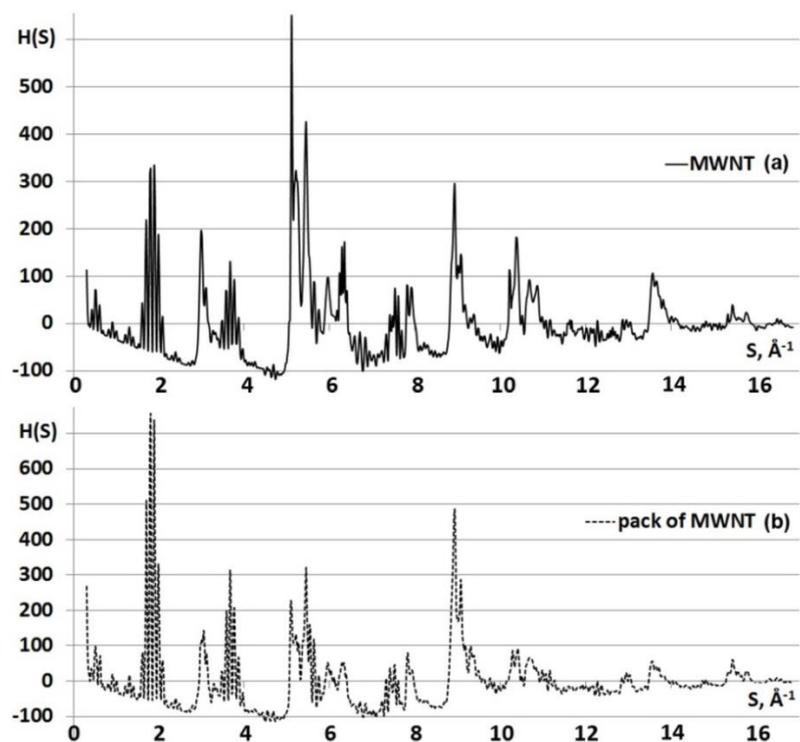


Рис. 3.27 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для МУНТ (а) и плотной упаковки из МУНТ (б)

3.4.3. Моделирование наборов углеродных структур

При моделировании других вариантов наборов углеродных структур (не плотной упаковки) необходимо провести сравнительный анализ интерференционных функций $H(S)$ таких наборов, как с $H(S)$ изолированных нанотрубок, графитовых листов и т.д., так и с «усредненными» $H(S)$, рассчитанными по модели «механической смеси».

Была выбрана модель ОУНТ (20, 4) длины $\approx 50\text{Å}$. Далее была сформирована модельная смесь, содержащая 6 указанных трубок, расположенных в пространстве беспорядочно (по расстоянию и повороту друг относительно друга) (рис. 3.28а). Результат расчета теоретических картин рассеяния (рис. 3.28б) показал, что кривые распределения $H(S)$ изолированной ОУНТ и сформированного набора полностью совпадают.

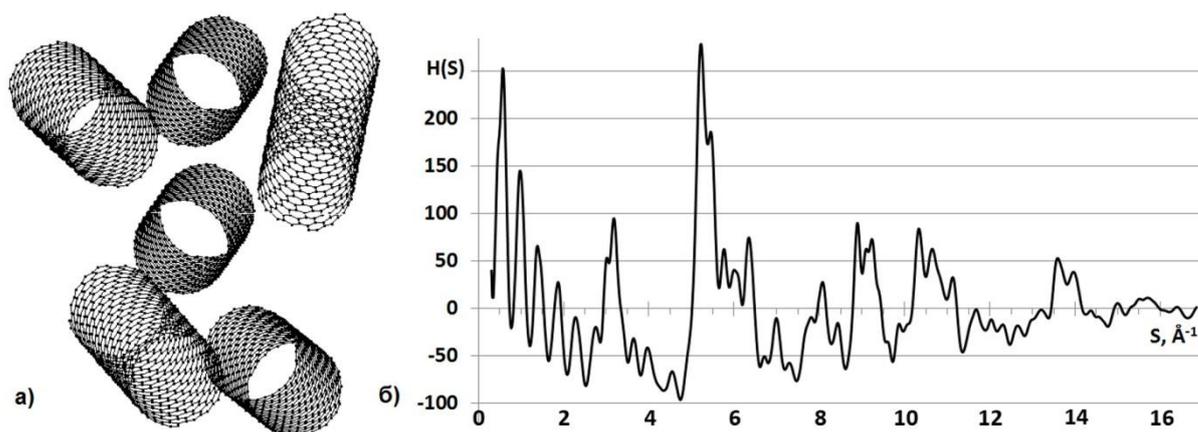


Рис. 3.28 Модель смеси ОУНТ (а) и соответствующая кривая $H(S)$ (б)

Аналогичным образом была взята модельная 4-слойная МУНТ «русская матрешка» с внутренним слоем (40, 12) длины $\approx 75\text{Å}$. Далее была сформирована модельная совокупность из 6 таких трубок, расположенных в пространстве беспорядочно (рис. 3.29а).

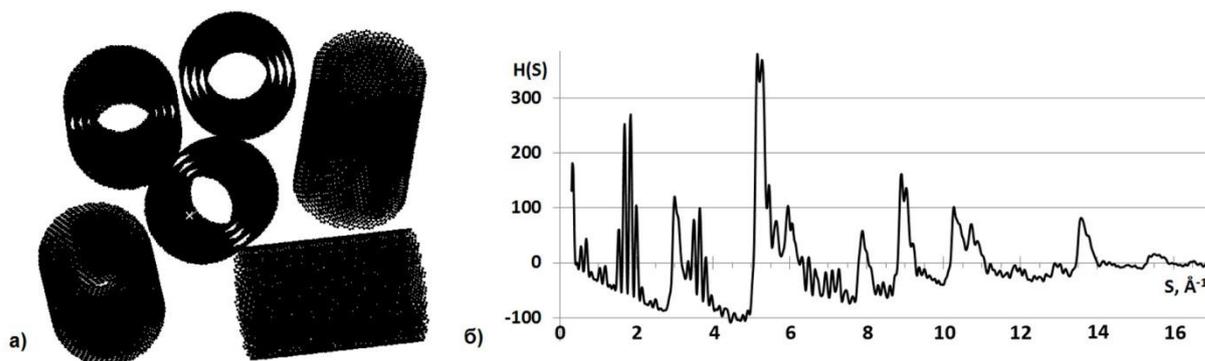


Рис. 3.29 Модель смеси МУНТ (а) и соответствующая кривая $H(S)$ (б)

Результат расчета теоретических картин рассеяния (рис. 3.29б) показал, что интерференционные функции изолированной МУНТ и сформированного набора полностью совпадают, аналогично случаю ОУНТ.

Полученные результаты (рис. 3.28 и рис. 3.29) свидетельствуют о том, что при размещении нанотрубок в объеме образца, получаемый таким образом объект исследований рассматривается в рамках модели «механической смеси». Расчет распределения интенсивности производится путем

суммирования интенсивностей отдельных составляющих и приведением на формульную единицу.

Однако при рассмотрении плоских графеновых сеток такой подход далеко не всегда верен.

Была смоделирована графеновая сетка 15x15 элементарных ячеек. Далее производилось построение моделей и расчет соответствующих дифракционных картин для 4 таких сеток, расположенных друг под другом на расстоянии 3.354Å (как в графите):

- без смещений и поворотов в плоскости;
- случайно развернутыми в плоскости;
- случайно смещенными в плоскости;

Рассчитанные кривые $H(S)$ для всех сформированных моделей, а также для гексагонального графита, 15x15 ячеек, содержащего 4 слоя, представлены на рис. 3.30.

Выяснилось, что случайный разворот графеновых сеток приводит к тому, что на получаемой кривой $H(S)$ (рис. 3.30b) дополнительно возникают максимумы, соответствующие отражениям (001), связанные с появлением слоев в структуре. Соответствующая атомная модель развернутых сеток представлена на рис. 3.30c.

Было также обнаружено, что интерференционные функции от моделей, полученных в результате простого расположения графеновых листов друг под другом (рис. 3.30d) и соответствующего по размерам графита (рис. 3.30f), с правильным чередованием слоев, различаются довольно слабо, четкие идентификационные отличия в данных расчетах выявить трудно. В то время как кривая $H(S)$ от листов графена, расположенных друг под другом со случайными смещениями в плоскости XU (рис. 3.30e) имеет «рентгеноаморфный» характер и близка к дифракционным картинам МУНТ. Так, в рентгенографическом эксперименте различить кривые распределения $H(S)$ МУНТ (например, рис. 3.17) и турбостратного графита (рис. 3.30e) будет весьма трудной задачей.

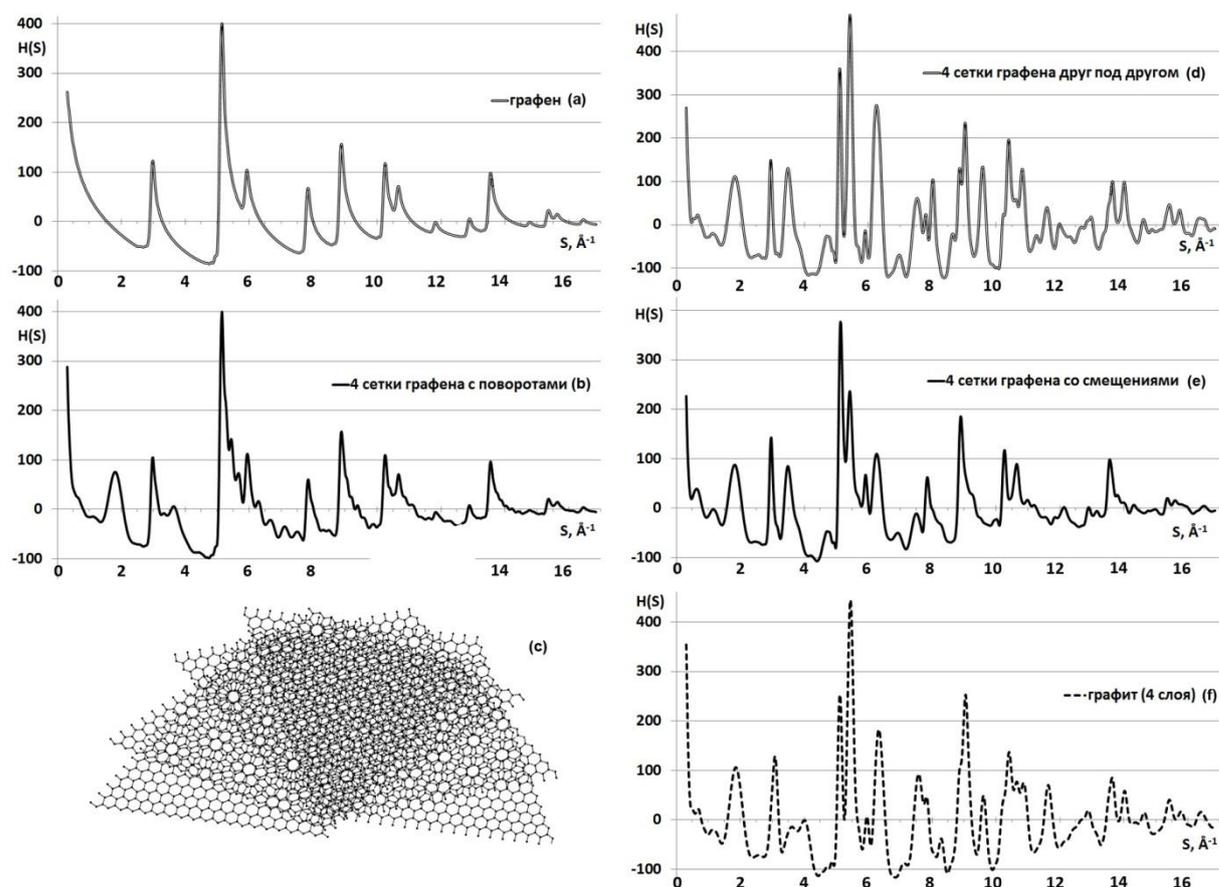


Рис. 3.30 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ от графеновых листов различной ориентации (a, b, d, e), графита (f), а также атомная модель развернутых графеновых слоев (c)

Чем-то похожая ситуация возникает при построении моделей, состоящих из наборов графитовых сеток (число слоев больше одного). Для иллюстрации этого была построена модель образца размером 30×30 ячеек с числом слоев равным 2. Далее произвелось построение моделей из 3 таких образцов расположенных друг под другом на расстоянии 3.354 \AA :

- случайно развернутыми;
- случайно смещенными;

При простом расположении данных образцов друг под другом (без смещений и поворотов) получается обычный образец графита, состоящий из 6 слоев т.к. данные два слоя уже образуют своего рода «элементарную ячейку», в которой слои смещены друг относительно друга, так, чтобы над

центрами гексагональных колец одной сетки располагались атомы соседней сетки.

Для всех полученных моделей (с поворотом, смещением, а также модель 6-слойного графита) были рассчитаны соответствующие дифракционные картины (рис. 3.31).

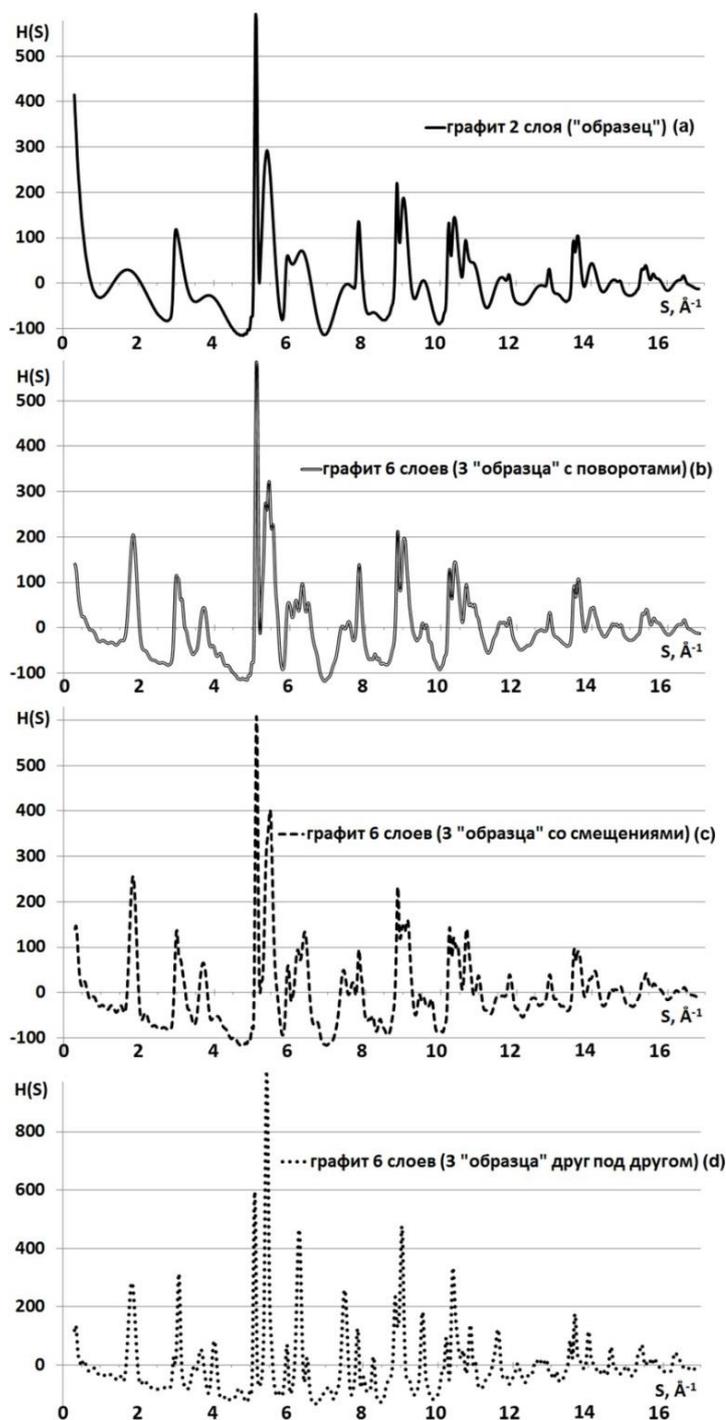


Рис. 3.31 S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для образцов 2-слойного графита с различной ориентацией друг относительно друга

На полученных кривых распределения функции $H(S)$ (рис. 3.31a-c) видно, что, несмотря на то, что увеличилось число слоев (о чем свидетельствует рост максимумов $(00l)$), картины рассеяния сохранили свой рентгеноаморфный вид (рис. 3.31b-c). Кривые $H(S)$ моделей турбостратного графита (рис. 3.31b-c) и «правильного» графита (рис. 3.31d) имеют существенные отличия: в турбостратном графите исчезают все отражения типа (hkl) и остаются лишь $(hk0)$, $(00l)$ и $(0k0)$; $H(S)$ «правильного» графита имеет множество узких высоких пиков.

Таким образом, было показано, что при расчете картин рассеяния от моделей, представленных в виде совокупностей различных УНТ можно использовать модель «механической смеси» и рассчитывать суммарное распределение интенсивности, приведенное на формульную единицу. В случае моделирования углеродных структур, содержащих графитовые сетки модель «механической смеси» недопустима т.к. взаимная ориентация отдельных компонент смеси вносит изменения в картину рассеяния. Так, при расчете модельных совокупностей, содержащих различные по морфологии структуры (нанотрубки, сетки, обрывки волокон), необходимо производить построение атомной модели всей структуры и рассчитывать картину рассеяния от всей модели.

Глава 4. Результаты рентгенографических исследований образцов углеродных материалов, содержащих УНТ

При рентгенографических исследованиях углеродных материалов, содержащих нанотрубки, были использованы следующие образцы, полученные от «Arry Nano International Ltd.» [118] (Германия) и «CheapTubes Co.» [119] (США). Данные образцы по информации производителей представляли собой:

1. ОУНТ диаметра 1-2 нм длины 5-20 мкм;
2. МУНТ внешнего диаметра <8 нм длины 10-30 мкм;
3. МУНТ внешнего диаметра <8 нм длины 0.5-2 мкм;
4. МУНТ внешнего диаметра 10-20 нм длины 20 мкм;
5. «выровненные» МУНТ внешнего диаметра 10-20 нм длины 20 мкм;
6. «графитизированные» МУНТ внешнего диаметра 10-20 нм длины 10-30 мкм;

Все образцы были получены либо электродуговым, либо CVD методом и представляли собой мелкодисперсные порошки черного цвета.

Изначально были получены обзорные рентгенограммы представленных образцов в медном (Cu) излучении (длина волны $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$) в геометрии на отражение с использованием порошкового вертикального дифрактометра **ARL X'TRA**.

На рис. 4.1 приведено сравнение рассчитанных из рентгенограмм кривых распределения $H(S)$ для образцов №1 и №4.

На полученных картинах (рис. 4.1) наблюдаются различия между данными образцами. Наличие максимума в области $S \approx 1.8\text{\AA}^{-1}$ на $H(S)$ для ОУНТ свидетельствует о том, что образец кроме однослойных трубок содержит и примеси в виде слоистых углеродных структур, например, графита или МУНТ. Для выяснения возможного состава необходимо произвести соответствующие модельные расчеты и подбор возможных составляющих.

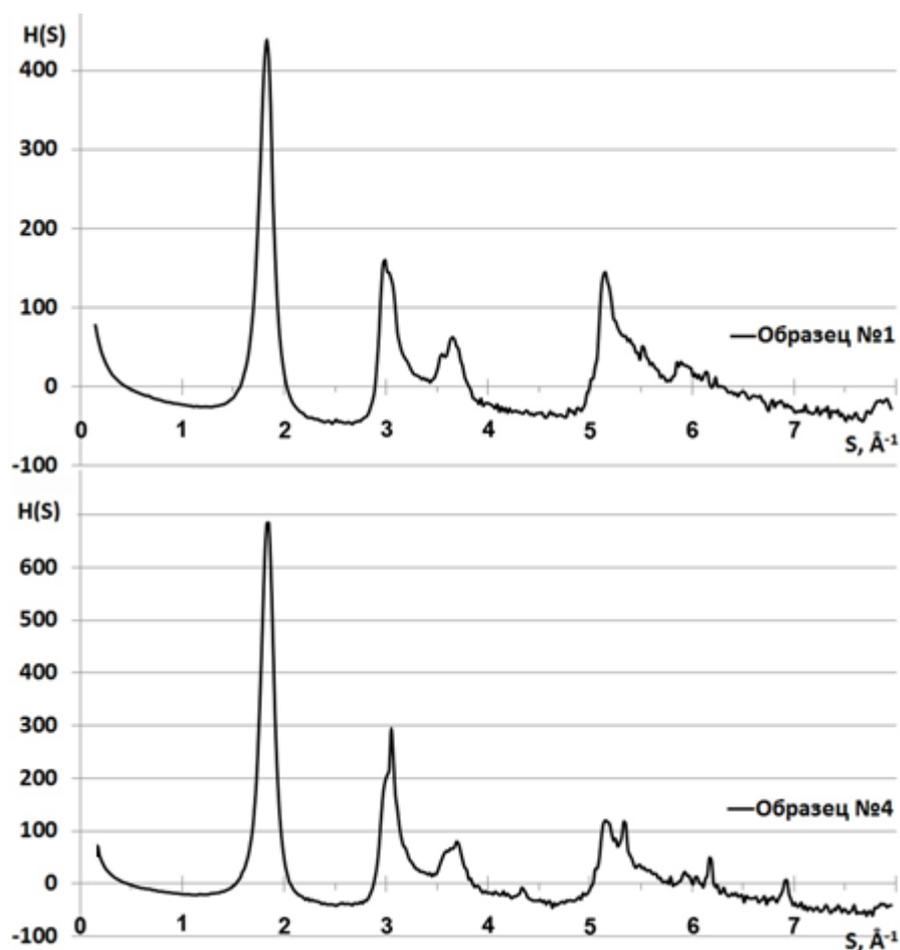


Рис. 4.1. Интерференционные функции $H(S)$ для экспериментальных образцов №1 и 4 (рентгенографирование на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Расчет и сравнение рентгенограмм для образцов №2 и №3, выполненный для определения влияния длины МУНТ на картину рассеяния показал (рис. 4.2), что, как и было установлено в процессе теоретических расчетов, оно практически отсутствует. Наблюдается небольшой рост интенсивности максимумов. Также имеются различия в области $S > 5.5 \text{ \AA}^{-1}$, однако они наблюдаются уже ближе к «хвосту» рентгенограммы и могут быть связаны с обрывом кривой распределения $H(S)$.

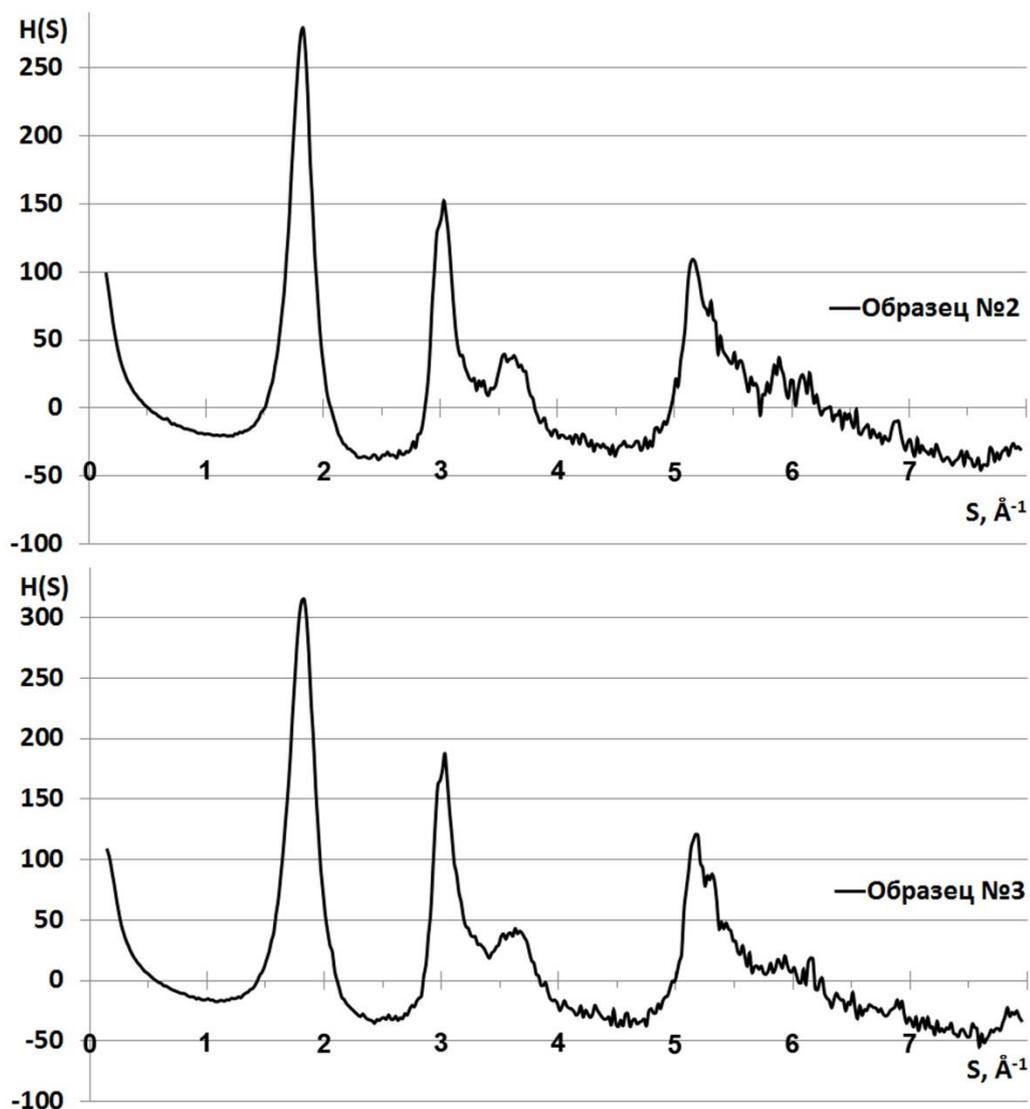


Рис. 4.2. Интерференционные функции $H(S)$ для экспериментальных образцов №2 и 3 (рентгенографирование на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Сравнение рентгенограмм для образцов №2 и 4 (рис. 4.3) показывает, как изменяется картина рассеяния с изменением радиуса. Наблюдается характерное изменение интерференционных максимумов на всей длине дифракционного вектора S .

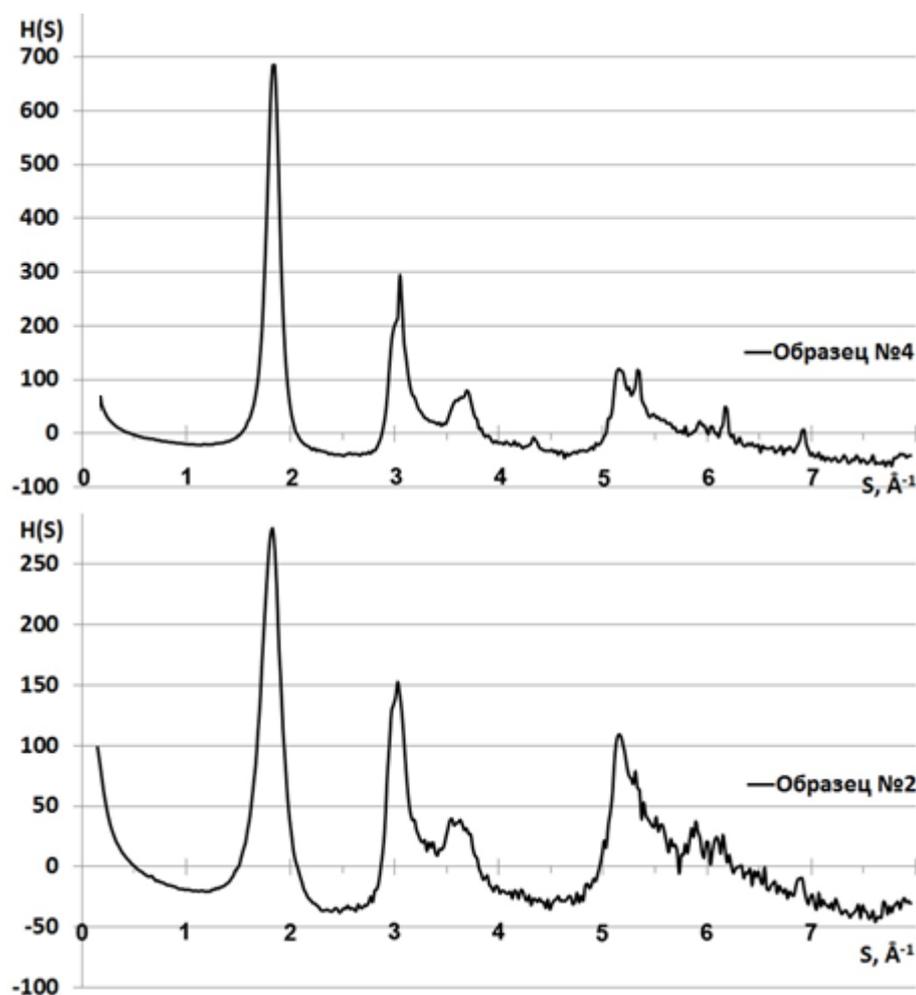


Рис. 4.3. Интерференционные функции $H(S)$ от экспериментальных образцов №2 и №4 (рентгенографирование на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Если учесть, что данные образцы отличаются внешним радиусом (как правило, производители УНТ под радиусом подразумевают внешний радиус УНТ), то фактически данные $H(S)$ иллюстрируют влияние числа слоев (предполагается, что внутренний радиус указанных образцов одинаковый). Тогда полученная зависимость соответствует представленной ранее при теоретических расчетах: сильнее всего увеличиваются пики при длине дифракционного вектора $S \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ и $S \approx 3.2 \text{ \AA}^{-1}$ (т.е. отражения (002) и (004)), а также проявляют себя некоторые узкие максимумы, соответствующие остальным отражениям типа 001.

Существенно большее число слоев очень хорошо проявляется на рентгенограмме для образца №6. Сравнение интерференционных функций $H(S)$ для образцов №2 и 6 представлено на рис. 4.4.

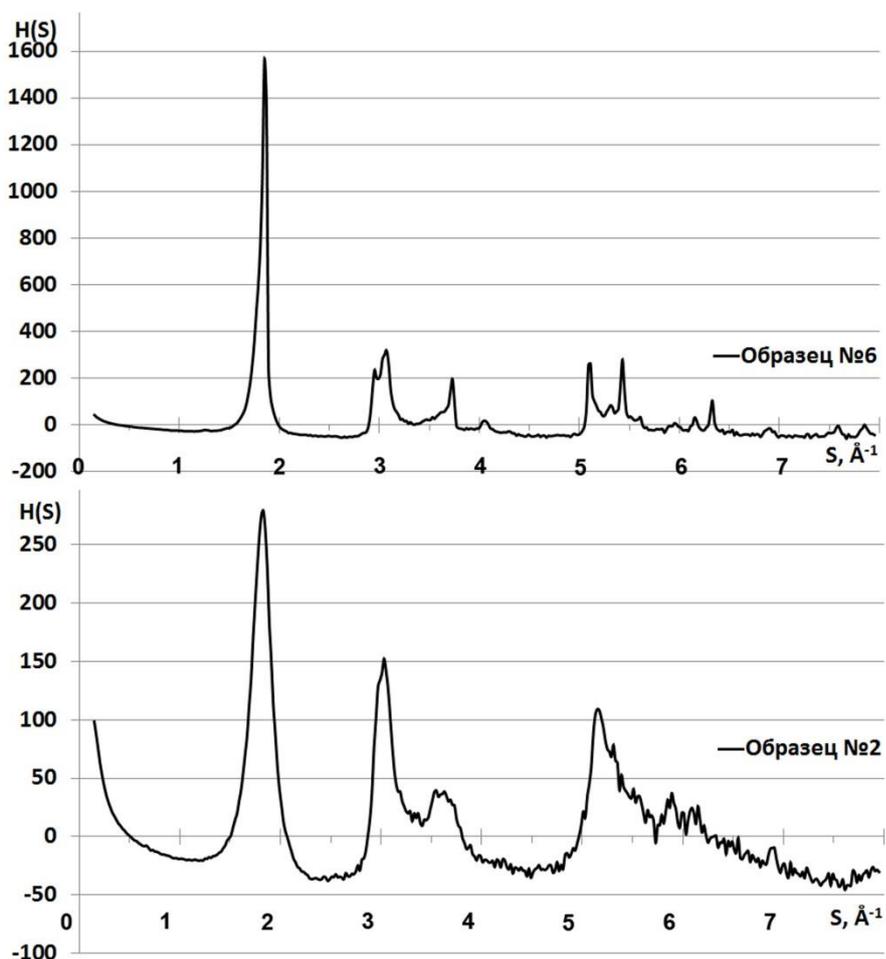


Рис. 4.4. Интерференционные функции $H(S)$ от экспериментальных образцов №2 и №6 (рентгенографирование на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Видно (рис. 4.4), что первый максимум для образца №6 характеризует большое (несколько десятков) число слоев в данном образце. Такой же результат был получен при модельных экспериментах для МУНТ с большим (20-30) числом слоев. Для значений длины дифракционного вектора S , соответствующих отражениям (001) также имеются узкие линии, однако их интенсивность намного меньше величины интенсивности первого пика (т.е. (002)). В случае образца №2 с существенно меньшим числом слоев (рис. 4.4) настолько интенсивных максимумов не наблюдается.

«Выравнивание» МУНТ в образце №5 заключается в том, что нанотрубки обладают преимущественной ориентацией в пространстве (расположены в виде горизонтальных массивов). Однако ввиду того, что сам образец представляется в виде порошка, то такая ориентация в большей степени утрачивается. Тем не менее, на картинах рассеяния наличие такой преимущественной ориентации в некоторых областях образца проявляется в увеличении разрешения некоторых пиков интенсивности. При этом первый интерференционный максимум, характеризующий число слоев, остается неизменным (рис. 4.5). Остальные максимумы (рис. 4.5) несколько сужаются и увеличиваются по интенсивности.

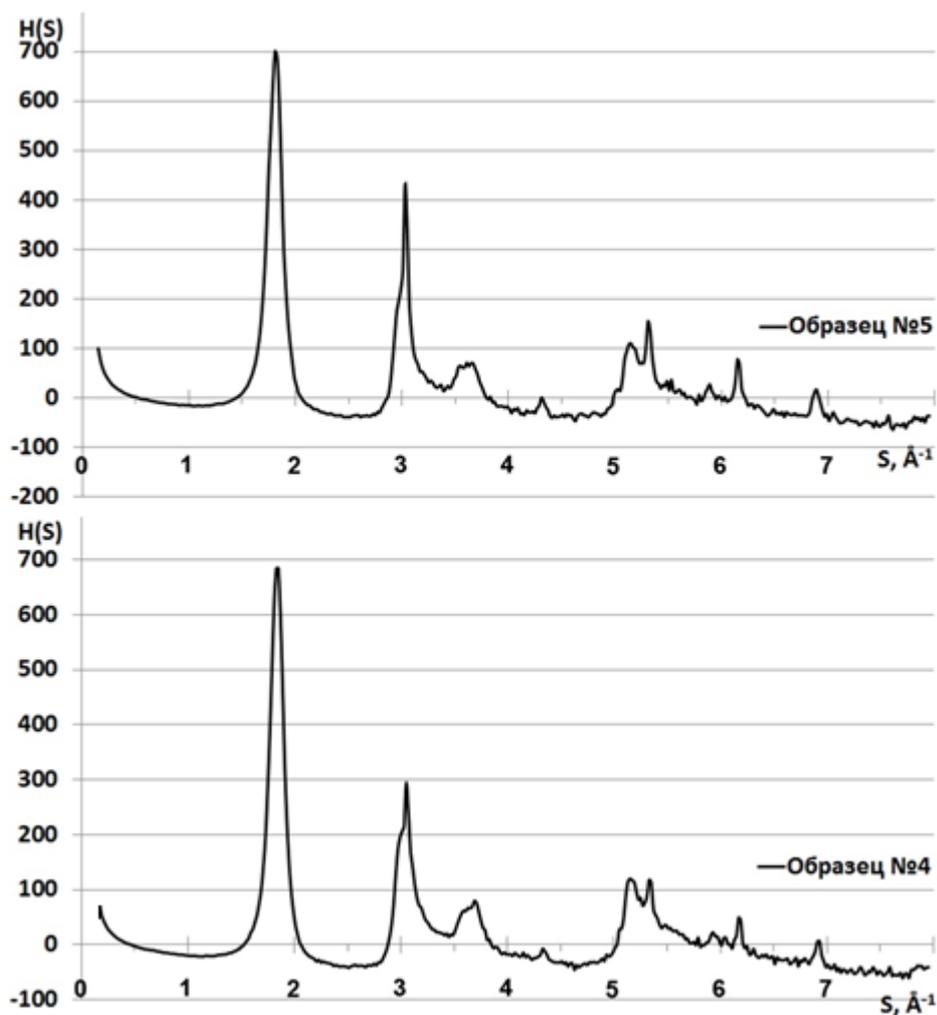


Рис. 4.5. Интерференционные функции $H(S)$ для экспериментальных образцов №4 и 5 (рентгенографирование на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Также была проанализирована зависимость $D(R)$ для указанных образцов. Оказалось, что на $D(R)$ любого, например, образца №5 (рис. 4.6), имеет место ложный максимум при $R \approx 0.5 \text{ \AA}$, высота которого больше, чем высота первого структурного максимума, который для углеродных материалов должен наблюдаться при $R = 1.42 \text{ \AA}$.

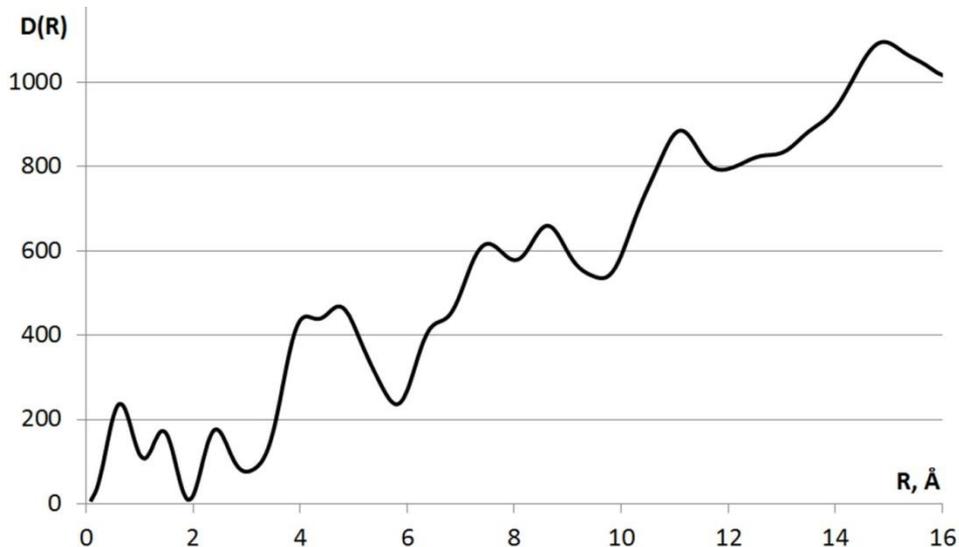


Рис.4.6. Распределение суммы парных функций $D(R)$ для образца №5 (рентгенографирование на отражение в $\text{CuK}\alpha$ излучении)

Появление интенсивного ложного максимума свидетельствует о наличии экспериментальной ошибки. Причиной такой ошибки могут быть особенности регистрации дифракционных картин на вертикальном дифрактометре, в частности, проблема учета рассеяния воздухом, поскольку в данном случае экспериментально его трудно измерить. Кроме того, при исследованиях образцов, состоящих из легких элементов (а углерод к таковым относится) в геометрии на отражение встает вопрос о влиянии глубины проникновения излучения в образец на фактор поглощения.

Поэтому в дальнейшем было произведено рентгенографирование экспериментальных образцов на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.7107 \text{ \AA}$) излучении в геометрии на просвет.

На рис. 4.7 представлена кривая $D(R)$ для образца №5.

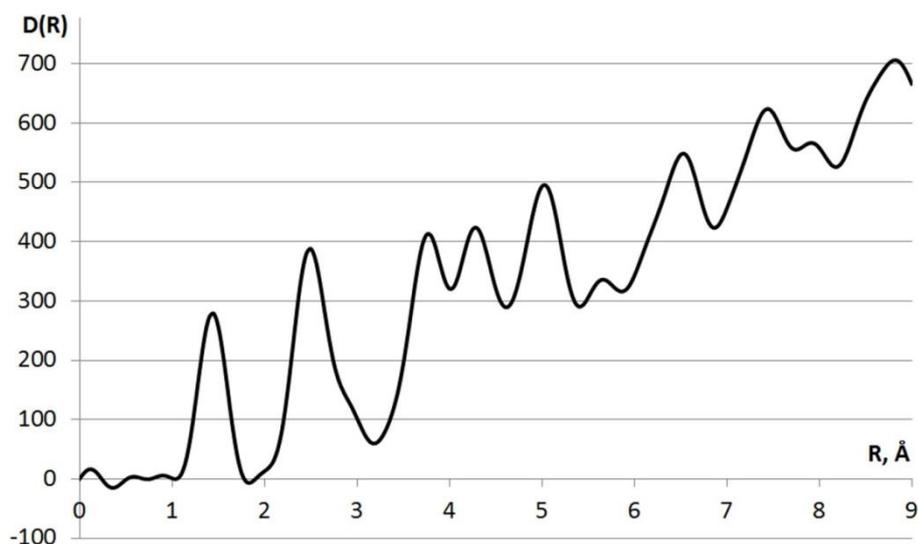


Рис.4.7. Распределение суммы парных функций $D(R)$ для образца №5 (рентгенографирование на просвет в $MoK\alpha$ излучении)

Если сравнить полученную зависимость $D(R)$ (рис. 4.7) с зависимостью, рассчитанной при съемке в $CuK\alpha$ излучении (рис. 4.6), то видно, что при съемке в $MoK\alpha$ излучении (рис. 4.7) были корректно учтены все особенности съемки, нет обрывов кривой распределения интенсивности. Это прослеживается отсутствием пиков в области $R < 1\text{\AA}$. Также сама кривая выглядит более контрастной, с четким выделением максимумов, соответствующих радиусам координационных сфер.

Также следует отметить, что по причине коротковолнового излучения интерференционная функция $H(S)$ рассчитывалась в большем диапазоне изменения модуля дифракционного вектора S : от 0.31 до 16.85 с шагом 0.02\AA^{-1} . Интерференционная функция $H(S)$ для образца №5, полученная в $MoK\alpha$ излучении представлена на рис. 4.8.

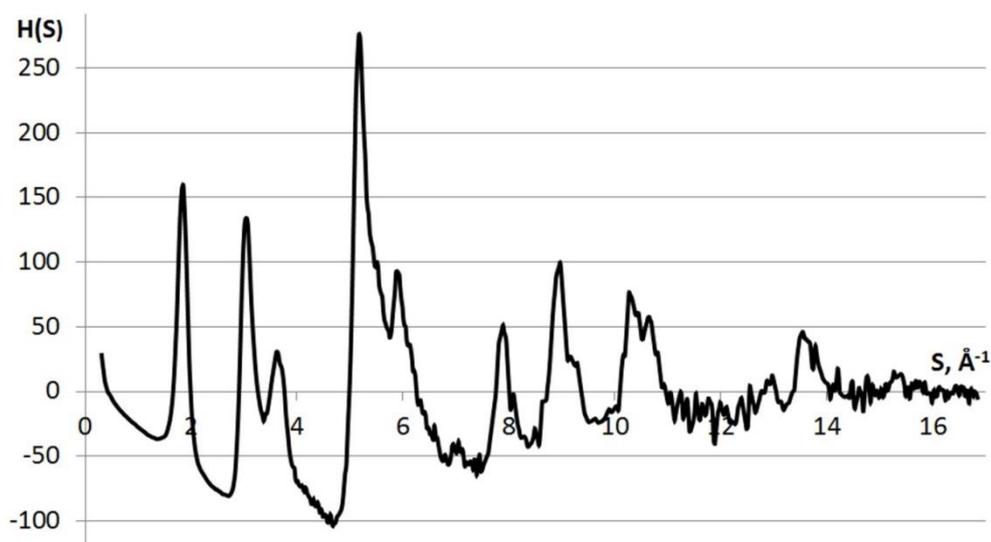


Рис. 4.8. Интерференционная функция $H(S)$ для образца №5 (рентгенографирование на просвет в $\text{MoK}\alpha$ излучении)

Судя по характеру кривой $H(S)$ (рис. 4.8) можно сделать вывод, что в образце присутствуют многослойные нанотрубки. Основываясь на интерференционных максимумах при величинах модуля дифракционного вектора $S \approx 1.8 \text{\AA}^{-1}$ и $S \approx 3.2 \text{\AA}^{-1}$ число слоев данной структуры, скорее всего, колеблется в пределах 4-8. Рассматривая характер пика при $S \approx 5.2 \text{\AA}^{-1}$ можно предположить, что в образце присутствуют трубки различной хиральности, однако преобладают МУНТ типа «кресло» (см. рис. 3.15с). Отсутствие осцилляций в областях отражений графита типа (001) говорит о том, что в полученном образце присутствуют МУНТ различного внутреннего радиуса и хиральности.

Основываясь на полученных ранее результатах и идентификационных признаках УНТ различных конфигураций, была подобрана модель, которая может соответствовать имеющемуся образцу. Подобранная модель – это совокупность нанотрубок «русская матрешка» длиной примерно $200\text{-}250 \text{\AA}$ (была выбрана длина, меньше заявленной производителем т.к. модельные расчеты ранее показали отсутствие ее влияния на дифракционную картину), внутренний радиус в диапазоне $50\text{-}100 \text{\AA}$, хиральность различная, но с преобладанием трубок типа «кресло». Число слоев равно 4. На рис. 4.9

приведены кривые $H(S)$ от сформированного модельного объекта (а) и экспериментального образца (b).

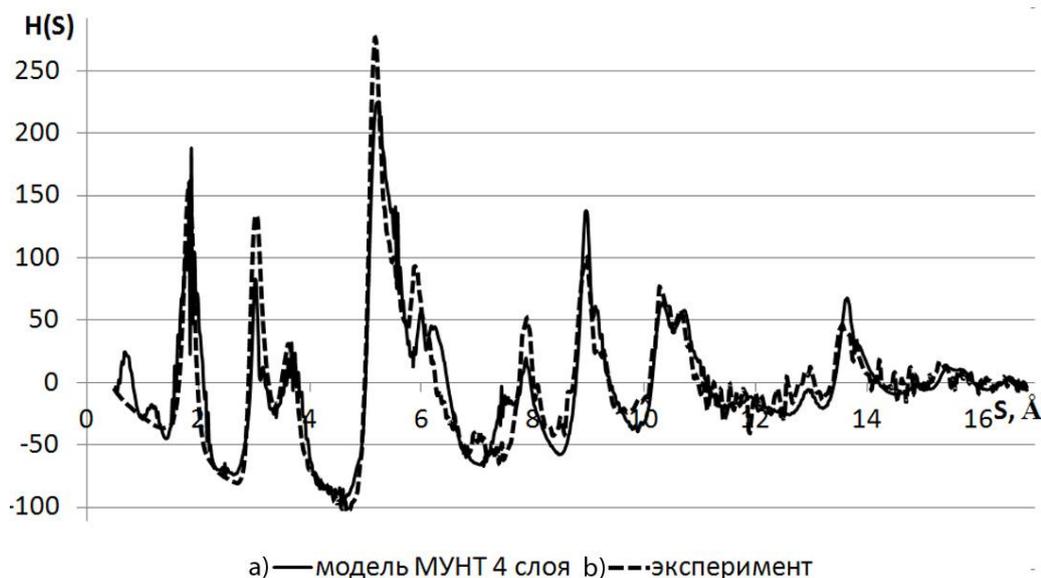


Рис. 4.9. Сравнение S -взвешенных интерференционных функций $H(S)$ для модельного объекта (а) и экспериментального образца (b) УНТ

Видно (рис. 4.9), что качественно картины рассеяния имеют очень много сходств. Так, фон на кривых $H(S)$ расположен на одинаковом уровне. Положения всех максимумов находятся при одинаковых длинах вектора S , отличия в большей степени относятся к интенсивности пиков. Максимумы (002) и (004), которые сильнее всего характеризуют число слоев, совпали. Также имеется почти полное совпадение максимумов для длин дифракционного вектора $S > 10 \text{ \AA}^{-1}$ и при $S \sim 5.2 \text{ \AA}^{-1}$. Имеющиеся различия (к примеру, расщепление максимумов при длине вектора $S \sim 6 \text{ \AA}^{-1}$ и $S \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$) свидетельствуют о наличии примесей, в виде нанотрубок других хиральностей, или даже, возможно, других углеродных материалов. Тем не менее, очевидно, что полученные результаты свидетельствуют о том, что рентгеноструктурный анализ и разработанные методики можно использовать при исследовании УНТ.

Очевидно, что для качественного подбора теоретической модели необходимо сформировать множество УНТ различных конфигураций. Путем

формирования различных совокупностей из данных моделей по типу «механической смеси» рассчитываются соответствующие модельные картины рассеяния. Для достижения хорошего соответствия модельного и физического экспериментов производится выбор различных УНТ и их «смесей» в различных пропорциях. Так, формируется множество модельных $H(S)$ для различных по конфигурациям смесей УНТ. Например, модельные $H(S)$ для смеси из МУНТ внутреннего радиуса 15-40Å длины примерно 150Å, содержащих 4 слоя, и тех же МУНТ, но, допустим, с 10 слоями, будут различны (рис. 4.10).

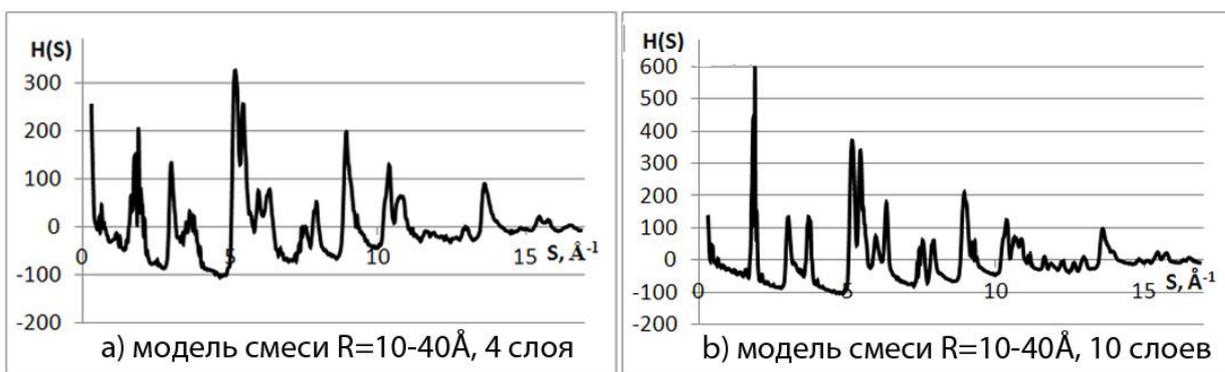


Рис. 4.10. S-взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для смесей из МУНТ с $R_{\text{внутр}}=10-40\text{Å}$, число слоев равно 4 (a) и 10 (b)

Аналогичным образом конструируются шаблоны для УНТ с варьированием других параметров: хиральности, радиуса, типа и т.д. Наборы таких шаблонов составляют основу базы данных, которая будет содержать в себе большое количество теоретических дифракционных картин от различных углеродных нанотрубок и их совокупностей. С учетом того, что на нынешнем уровне производства и очистки УНТ, невозможно получить достаточно чистые образцы, всегда имеется некоторая совокупность, то введение подбора различных комбинаций отдельных составляющих и расчета соответствующей модельной картины рассеяния от такой смеси является вполне оправданным.

В дальнейшем, путем сопоставления дифракционных картин получаемых из эксперимента, с имеющимися распределениями $H(S)$ в базе, возможен

подбор объекта, $H(S)$ которого соответствует $H(S)$ исследуемого образца. Для осуществления быстрого поиска в базе, а также реализации большей наглядности полученных результатов сравнения модельной и экспериментальной дифракционных картин, необходима выработка некоторого количественного критерия достоверности (R-фактора). На данном этапе в качестве R-фактора принят следующий критерий:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N_T} |I_{\text{эксп}_i} - I_{\text{мод}_i}|}{\sum_{i=1}^{N_T} |I_{\text{эксп}_i}|} \quad (4.1)$$

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

Так, для исследуемого образца и подобранной модели (рис. 4.9) R-фактор оказался равен 0.236. Экспериментальная и модельная кривые достаточно близки (рис. 4.9), однако количественно разница большая и необходимы более тщательные исследования и подбор соответствующей модели.

Далее были произведены аналогичные рентгенографические исследования образца №1. Результат расчета S-взвешенной интерференционной функции $H(S)$ представлен на рис. 4.11.

Наличие интерференционных максимумов при величинах дифракционного вектора S равных $\approx 1.85 \text{ \AA}^{-1}$ и $\approx 3.6 \text{ \AA}^{-1}$ (отражения (002) и (004)) свидетельствует о том, что кроме ОУНТ в образце присутствуют и некоторые многослойные углеродные структуры (предположительно МУНТ). Да и сама картина рассеяния очень напоминает картину рассеяния для МУНТ (рис. 4.8). Тем не менее, был произведен подбор теоретической модели в предположении, что в образце присутствуют ОУНТ в достаточном количестве.

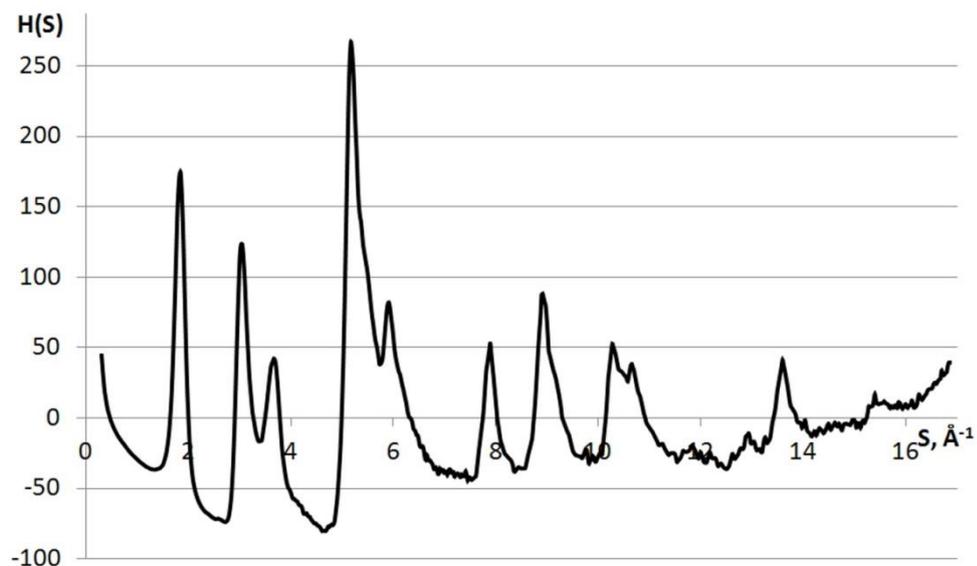


Рис. 4.11 S-взвешенная интерференционная функция $H(S)$ для образца №1 (рентгенографирование на просвет в $\text{MoK}\alpha$ излучении)

Распределение суммы парных функций $D(R)$ для образца №1 приведено на рис. 4.12.

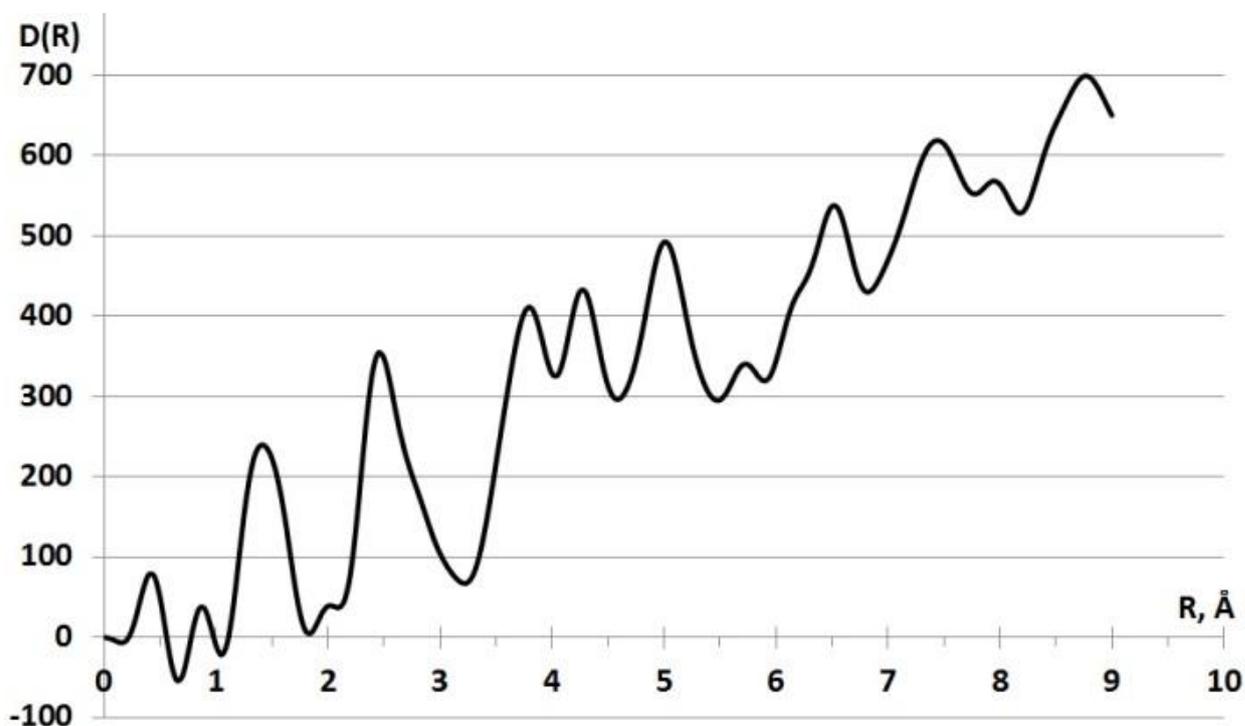


Рис. 4.12 Распределение суммы парных функций $D(R)$ для образца №1 (рентгенографирование на просвет в $\text{MoK}\alpha$ излучении)

Видно (рис. 4.12), что имеют место быть некоторые погрешности эксперимента (небольшие не устранённые ложные биения кривой $D(R)$ при $R < 1 \text{ \AA}$). Тем не менее, первый значимый максимум находится при величине $R \approx 1.42 \text{ \AA}$, что и должно быть для углеродных нанотрубок.

На рис. 4.13 представлено сравнение дифракционных картин для экспериментального образца и следующей выбранной модели: ОУНТ $R=5-15 \text{ \AA}$ различной степени хиральности – 55%, МУНТ $R=50-100 \text{ \AA}$ типа «кресло», 8 слоев – 45%.

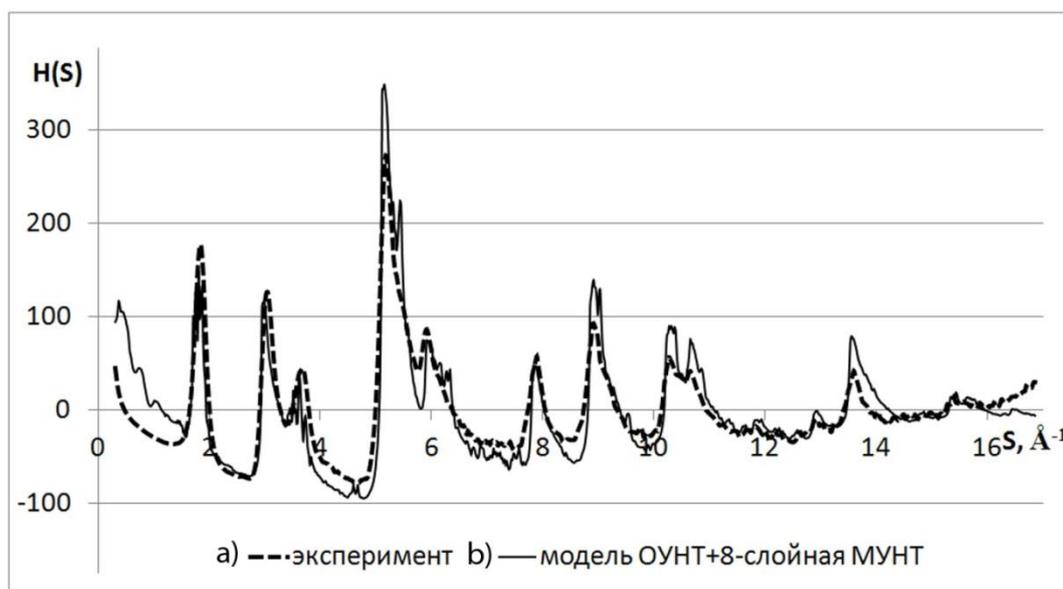


Рис. 4.13. Сравнение S -взвешенных интерференционных функций $H(S)$ для экспериментального образца (а) и модельного объекта (а) УНТ

Видно, что кривые распределения интерференционной функции $H(S)$ качественно имеют как сходства, так и различия. Рассчитанный R -фактор равен 0.245. Соответственно, даже при кажущихся различиях на S -взвешенных интерференционных функциях, количественно модельная и экспериментальная рентгенограммы оказываются близки.

Очевидно, что подобранные под экспериментальные рентгенограммы соответствующие им кривые распределения $H(S)$ являются первоначальными, а сами модельные объекты довольно приближительными.

Однако уже они показывают, что представленные методики построения атомных конфигураций УНТ, расчета соответствующих дифракционных картин и выявленные на них идентификационные признаки позволяют решить поставленную задачу определения состава исследуемого образца углеродного материала, содержащего нанотрубки. Для более точной модели, дифракционная картина которой будет лучше соответствовать экспериментальной рентгенограмме, необходимо более тщательное варьирование различных параметров УНТ, а также их совокупностей, и расчет и сопоставление соответствующих кривых $H(S)$.

При анализе и подборе модели необходимо учитывать совокупность количественного (R -фактора) и качественного (функция $H(S)$) соответствия модельных картин полученной дифрактограмме. Окончательно выбирается такой вариант модельного объекта из множества всевозможных, когда получаемая для него дифракционная картина оказывается наиболее близкой к экспериментальной кривой (качественно и количественно). Соответственно, данная модель и будет описывать исследуемый образец углеродного материала. Для более быстрого поиска необходимо проектирование, наполнение базы данных, а также вероятная корректировка R -фактора, что еще займет достаточно длительное время и ресурсы.

Заключение

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

2. Сформированы УНТ широкого спектра допустимых геометрией 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.

Список литературы

1. Шумилова Т.Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода, Екатеринбург: УрО РАН, 2002, 88с.
2. Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Eklund P.C., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego-Boston-New York, London-Sydney-Tokyo-Toronto. – 1996. – 965 pp.
3. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. Новосибирск. – 2008. – 92 с.
4. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006, 293с.: ил.
5. Фофанов А.Д., Лобов Д.В., Логинов Д.В., Диагностика порошковых материалов методами рентгенографии // Ученые записки Петрозаводского Государственного Университета, 2010, №4 (109), с. 106-115
6. Логинов Д.В. Рентгенографические исследования и построение моделей структуры ряда углеродных материалов // Диссертация кандидата ф.-м. наук, Петрозаводск.– 2011. – 167с.
7. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л., Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение, Екатеринбург: УрО РАН, 2008, 170с.
8. Carbon Nanotubes: Science and Applications: edited by M.Meuyappan (NASA Ames Research Center Moffett Field, CA). – Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.: CRC Press, 2005.- 279p.
9. Дунаев А., Шапорев А., под рук. Авдеева А.А. Богатое семейство углеродных материалов // Нанотехнологическое сообщество Нанометр [Электронный ресурс], 2008. Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2008/12/21/grafit_54995.html, свободный
10. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е., Аллотропия углерода // Природа, 2003, №8, с.66-72
11. Гуртов В.А., Осауленко Р.Н. Физика твердого тела для инженеров. Учебное пособие, М.: Техносфера, 2007, 520 с.

12. Belenkov E.A. Classification of carbon structures // *Hydrogen Material Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials*, Sudak, Crimea, Ukraine, 2003, p.731-735
13. Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Алмаз, графит, карбин – аллотропные формы углерода // *Природа*, 1969, №5, с.37-44
14. Шулепов С.В., *Физика углеграфитовых материалов*. М.: Металлургия, 1990
15. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. *Графит и его кристаллические состояния*. М.: Мир, 1965
16. Ман Л.И., Малиновский Ю.А., Семилетов С.А., *Кристаллические фазы углерода* // *Кристаллография*, 1990, Вып. 4 (Т.35), С.1029-1039
17. *Алмаз: Справочник* / Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневский А.С., и др., Киев: наук. думка, 1981, 77с.
18. The Mohs Mineral Hardness Scale // About.com. Geology [Электронный ресурс], 2010. – Режим доступа: <http://geology.about.com/old/scales/a/mohsscale.htm>, свободный.
19. Корниенко А.Э. Лонсдейлит, Lonsdaleite // Исследовательский Центр «Модификатор» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.modificator.ru/terms/lonsdaleite.html>, свободный
20. Налетов А.М., Ножкина А.В. Лонсдейлит в наноалмазах // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения*, 2011, №14, с.195-201
21. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б., и др., Карбин – третья аллотропная форма углерода // *Изв. АН Сер. Хим.*, 1993, №3, с.450-463
22. Kudryavtsev Yu. P., The discovery of carbyne // *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, 1998, Vol. 21, p.1–6.
23. Беленков Е.А., Мавринский В.В., Моделирование трехмерной структуры идеального карбина // *Известия Челябинского научного центра*, 2007, №2(36), с.32-37
24. Вяткин Г.П., Бойтингер Е.М., Песин Л.А., *Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами*, Челябинск: ЧГТУ, 1996, 104 с.

25. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., etc. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature, 1985 V.318, p.162-163
26. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Осауленко Р.Н., Фофанов А.Д., Степенщиков Д.Г., Луговская Л.А. Полнопрофильный анализ рентгенограммы фуллерита C₆₀ // Сборник трудов. Международная конференция Углерод. Минералогия, геохимия и космохимия. Сыктывкар, Р. Коми, Россия. – 2003г. – С.19 – 21.
27. Kratsmer W., Lowell D., Lamb K., etc., Solid C₆₀ a new form of carbon // Nature, 1990, V.347, p.354-357
28. Kroto H.W. Space, stars, C₆₀, and soot // Science, 1988, Vol.242, Issue 4882, p.1139-1145
29. Елецкий А.В. Смирнов Б.М., Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук, 1995, Том 165, №9, с.977-1009
30. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г., Тимофеева М.Г. и др., Полиэдрические формы в живой и косной природе. – Апатиты: Изд-во К & М, 2005. – 108 с.
31. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon // Nature 354, 1991, p.56-58
32. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН, 1997, Том 167, №9, с.945-972
33. Золотухин И.В., Калинин Ю.В. Замечательные качества углеродных нанотрубок // Природа. – 2004, №5, с.20-27
34. Hishiyama Y., Nakamura M., X-Ray diffraction in oriented carbon films with turbostratic structure // Carbon, 1995, Vol.33, No.10, p.1399-1403
35. Yang D., Frindt R.F., Powder X-ray diffraction of turbostratically stacked layer system // Journal of Materials Research, 1996, Vol.11. No.7, p.1733-1738
36. Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon // Carbon, 2007, Vol.45, p.1686–1695
37. Филиппов М.М. Шунгиты Карелии: термины и определения // Геология и полезные ископаемые Карелии. – 2001. – вып. 4. – С. 82 – 89
38. Кучер Е.В., Фофанов А.Д., Никитина Е.А. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений // Электронный научный журнал «Исследовано в России»

- [Электронный ресурс], 2002, 102, с.1113-1121, Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>, свободный
39. Калинин Ю.К., Калинин А.И. Шунгиты карелии. – СПб. – 2008. – 220 с.
40. Болдырев А.К., Ковалев Г.А. Рентгенометрическое исследование шунгита, антрацита и каменного угля // Записки Ленинградского горного ин-та, 1937. Т.1, Вып. 2, с.3-51
41. Касаточкин В.И., Золотаревская Э.Ю., Разумова Л.Л. Изменения тонкой структуры ископаемых углей на различных стадиях метаморфизма // Доклады АН СССР, 1951. Т.79, №2. С. 315-318
42. Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН. – 1994. – Т337. – №6
43. Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т.39. – №1. – С. 31 – 35
44. Калинин Ю.К., Ковалевский В.В. Электронно-микроскопическое исследование структуры шунгитов // В кн. Минеральное сырье Карелии. – Петрозаводск: Карельский НЦ АН СССР, 1977. С. 119-125
45. Песин Л.А. Структура и свойства стекловидного углерода // Вестник ЧПГУ, Сер. 4 (естественные науки), Челябинск, 1996, №1, с.5-56
46. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов — М.: МФТИ, 2001. С. 287.
47. Philips R., Drabold D.A., Lenovsky T., etc., Electronic structure of schwarzite // Phys. Rev. B, Vol. 46, No. 3, 1992, p. 1941-1943
48. Terrones H., Terrones M., Moran-Lopez J.L., Curved nanomaterials // Current Science, Vol. 81, No. 8, 2001, p. 1011-1029
49. Barborini E., Piseri P., Milani P., etc., Negatively curved spongy carbon // Applied Physics Letters, Vol. 81, No. 18, 2002, p. 3359-3361
50. Lambin P.H., Biro L.P., Structural properties of Haeckelite nanotubes // New Journal of Physics, Vol. 141, No. 5, 2003, p.141.1-141.14

51. Rocquefelte X., Rignanese G.-M., Meunier V., etc., How to Identify Haeckelite Structures: A Theoretical Study of Their Electronic and Vibrational Properties // Nano Letters, Vol. 4, No. 5, 2004, p. 805-810
52. Terrones H., Terrones M., Hernandez .E., etc., New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon // Phys. Rev. Let., Vol. 84, Issue 8, 2000, p. 1716-1719
53. Shaikjee A., Coville N.J., The synthesis, properties and uses of carbon materials with helical morphology // Journal of Advanced Research, 2012, No. 3, p. 195–223
54. Li Q., Ma Y., Oganov A.R., etc., Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon // Phys. Rev. Let., Vol. 102, No. 17, 2009, p. 175506-1-175506-4
55. Беленков, Е. А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 1. Структура графанофуллеренов / Е. А. Беленков // Изв. Челяб. науч. центра. 2002. № 1. С. 12–16.
56. Беленков, Е. А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Ч. 2. Структура графановых нанотрубок / Е. А. Беленков // Изв. Челяб. науч. центра. 2002. № 1. С. 17–21.
57. Беленков Е.А., Али-Паша В.А., Структура новых углеродных фаз, состоящих из sp^2 или sp^3 гибридизированных атомов // Известия Челябинского научного центра, Вы. 1 (39), 2008, с. 25-30
58. Беленков Е.А., Грешняков В.А., Мавринский В.В., Структура $sp+sp^3$ гибридных углеродных фаз // Вестник Челябинского государственного университета, 2009, №25 (163), с.22-33
59. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение: монография, Ульяновск: ООО «Стержень», 2011, 478с.
60. Musso S., From Fullerenes to grapheme passing through carbon nanotubes: synthesis, properties and application of quasi-new allotropes of carbon (Massachusetts institute of technology) // Научный доклад, Афины, 2011 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://old.chemeng.ntua.gr/seminars/download/Athens%20January%202011.pdf>, свободный

61. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века: пер. с англ. – М.: Техносфера, 2003. – 336с.
62. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Physics of carbon nanotubes // Carbon. – 1995, Vol.33, No.7, p.883-891
63. Jishi R.A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Symmetry properties of chiral carbon nanotubes // Physical Review B.- 1993, Vol.47, No.24. – p.16671-16674
64. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Physical properties of carbon nanotubes. – London: Imperial College Press, 1998. – 259p.
65. White T.C., Robertson D.H., Mintmire J.W., Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules // Phys. Rev. B, Vol. 47, No. 9, p.5485-5488
66. Ткачев А.Г., Золотухин И.В., Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография. – М.: Издательство Машиностроение-1, 2007. – 316с.
67. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН, 2004, Том 174, №11, с.1191-1231
68. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., etc., Electronic structure of chiral graphene tubules // Appl. Phys. Lett., 1992, Vol. 60, p.2204-2206
69. Saito Y., Yoshikawa T., Bando S., etc., Interlayer spacings in carbon nanotubes // Phys. Rev. B, 1993, Vol. 48, No. 3, p.1907-1909
70. Беленков Е.А., Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // Известия Челябинского научного центра, 2001, Вып.1, с.25-30
71. Ruland W., Schapper A.K., Hou H., etc., Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structure // Carbon, 2003, Vol.41, p.423-427
72. Шабиев Ф.К., Беленков Е.А., Исследование структуры свиткообразных углеродных нанотрубок: тезисы доклада // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006, 510 с.
73. Pleshakov V.F. Geometry and X-RAY Diffraction Characteristics of Carbon Nanotubes // Crystallography Reports. – 2009, Vol.54, No.7, p.1230-1241

74. Lavin J.G., Subramoney S., Ruoff R.S., etc., Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes // Carbon, 2002, No.40, p.1123-1130
75. Kim S.W., Kim T., Kim Y.S., etc. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes solvents and polymers // Carbon, Vol. 50, Issue 1, 2012, p. 3-33
76. Tersoff J., Ruoff R.S., Structural properties of carbon nanotube crystal // Phys. Rev. Lett, 1994, 73, p.676
77. Charlier J.-C., Gonze X., Michenaud J.-P., First-principles study of carbon nanotubes solid state packings // Europhys Lett., 1995, 29, p.43
78. Lambin Ph., Vigneron J.P., Fonseca A., etc., Atomic structure and electronic properties of bent carbon nanotubes // Synth. Met., 1996, Vol. 77, p.249
79. Lambin Ph, Meunier V., Connecting carbon nanotubes with pentagon-heptagon pair defects [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://perso.fundp.ac.be/~phlambin/Nanotube/knee.html>, свободный, доступен 28.03.2013
80. А.В. Елецкий Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. – 2002, Том 172, №4, с.401-438
81. Odom T.W., Huang J.L., Kim P., etc., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes // Letters to nature, Vol. 391, 1998, p.62-64
82. Котосонов А.С., Атражев В.В., Особенности электронной структуры углеродных многослойных нанотрубок // Письма в ЖЭТФ, 2000, Том. 72, Вып. 2, с. 76-80
83. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи химии. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
84. Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K., Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements // C. R. Physique, No. 4, 2003, p.993-1008

85. Enomoto K., Kitakata S., Yasuhara T., etc., Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope // *Appl. Phys. Lett*, No. 88, 2006, p.153115-153117
86. Nakajima M.; Arai F.; Fukuda T., In situ measurement of Young's modulus of carbon nanotubes inside a TEM through a hybrid nanorobotic manipulation system // *Nanotechnology*, IEEE Transactions, 2006, Volume 5, Issue 3, p.243-248
87. Cao A., Dickrell P., Sawyer W.G., etc., Super-Compressible Foamlike Carbon Nanotube Films // *Science*, 2005. – Vol. 310, No. 5752, p. 1307-1310
88. Lu J., Han J., Carbon Nanotubes and Nanotube-based Nano Devices // *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, 1998, Vol. 9, p.101-123
89. Huang J.Y., Chen S., Wang Z.Q., etc., Superplastic carbon nanotubes // *Nature*, 2006, Vol.439, p.281
90. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Mofokeng J., etc., Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, No. 29, 1996, p.4925–4934
91. Kitaura R., Imazu N., Kobayashi K., etc., Fabrication of Metal Nanowires in Carbon Nanotubes via Versatile Nano-Template Reaction // *Nano Letters*, Vol. 8, No. 2, 2008, p.693-699
92. Tsang S.C., Chen Y.K., Harris J.F., etc., A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes // *Nature*, 1994, Vol. 372, p.159-162
93. Makita Y., Suzuki S., Kataura H, etc., Synthesis of single wall carbon nanotubes by using arc discharge technique in nitrogen atmosphere // *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2005, Vol. 34, Issue 1-3, p. 287-289
94. Ren Z., Lan Y., Wang Y., *Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices*. – Springer, 2013, XVI, 299 p.
95. Koziol K., Boskovic B.O., Yahya N., Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method // *Carbon and Oxide Nanostructures. Advanced Structured Materials Vol. 5*, 2011, p. 23-49

96. Journet C., Maser W.K., Bernier P., etc., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique // *Nature*, 1997, Vol. 388, p.756-758
97. Zhu Y.Q., Zhang H.G., Zhang J.H., etc., X-ray diffraction study of carbon microtubules // *Journal of Materials Science Letters*, 1994, Vol. 13, p.1104-1105
98. Reznik D., Olk C.H., Neumann D.A., etc., X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // *Phys. Rev. B*, 1995, Vol.52, No.1, p.116-124
99. Cao A., Xu C., Liang J., etc., X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.*, 2001, Vol.344, p.13-17
100. J. Koloczeka, L. Haweleka, A. Buriana, etc., Modelling studies of carbon nanotubes – Comparison of simulations and X-ray diffraction data // *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, Vol. 401, Issues 1-2, p.46–50
101. Iakoubovskii K., Techniques of aligning carbon nanotubes // *Central European Journal of Physics*, 2009, Vol. 7, Issue 4, p. 645-653
102. Chen M.J., Yu F., Hu L.J., etc., Recent progresses on the new condensed forms of single-walled carbon nanotubes and energy-harvesting devices // *Chinese Science Bulletin*, 2012, Vol. 57, Issue 2-3, p. 181-186
103. Никитина Е.А., Рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование углеродных материалов // НОЦ «Плазма», 2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plasma.karelia.ru/pub/arc/x-ray.pdf>, свободный
104. Неверов В.С., Использование графических процессоров для моделирования дифракционных характеристик наноразмерных структур // *Современные информационные технологии и ИТ-образование: сборник научных трудов VI международной научно-практической конференции по ред. Сухомлина В.А.* – М.: МГУ, 2011, Т.1. – с.724-732
105. Billinge S.J.L., Levin I., The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale // *Science*, 2007, Vol.316, No. 5824, p.561-565

106. Billinge S., The nanostructure problem // *Physics*, 3, 25 (2010)
[Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://physics.aps.org/articles/v3/25>, свободный
107. Kukushkin A.B., Marusov N.L., Neverov V.S., etc., Modeling of X-ray Diffraction by Carbon Nanotubes and Interpretation of Diffractometry of the Films Deposited in Tokamak T-10 // *36th EPS on Plasma Phys., Sofia, June 29-July 3, 2009, Vol.33E*, p.1.179
108. Неверов В.С., Кукушкин А.Б., Марусов Н.Л. и др., Моделирование рентгеновской дифракции на углеродных наноструктурах и определение их возможного топологического состава в осажденных пленках из Токамака Т-10 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*, 2010, Вып.1, с. 7-21
109. Неверов В.С., Кукушкин А.Б., Марусов Н.Л. и др., Численное моделирование эффектов интерференции рентгеновского рассеяния углеродными наноструктурами в осаждённых плёнках из Токамака Т-10 // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*, 2011, Вып.1, с.13-24
110. Фофанов А.Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углерод-содержащих системах с особыми свойствами. Диссертация доктора ф.-м. наук. Москва. МГУ.– 1998. – 343с.
111. Contreras M.L., Benitez E., Alvarez J., Rozas R., Algorithm for Nanotubes Computer Generation with Different Configuration // *Algorithms*, 2009, Vol. 2, p. 108-120
112. Джеймс Р., *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*, М.: ИЛ. – 1950. – 572 с.
113. Алешина Л.А., Шиврин О.Н., *Рентгенография кристаллов. Учебное пособие.* – Петрозаводск. – 2004. – 320 с.
114. Гинье А., *Рентгенография кристаллов. Теория и практика*, М.: Государственное издательство физико-математической литературы . – 1961. – 604 с.

115. International Union of Crystallography [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.iucr.org/>, свободный, доступен 16.09.2013
116. Алешина Л.А., Фофанов А.Д., Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов, Петрозаводск. – 1987, 88с.
117. Алешина Л. А., Сидорова О.В., Осауленко Р.Н., Фофанов А. Д., Калинин А. М. Рентгенографические исследования влияния размола на структурные характеристики образцов псевдололастонита // Электронный научный журнал «Исследовано в России».– 2009.– №30.– С.297–306. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/030.pdf>
118. Arry Nano Inc. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.arry-nano.com/>, свободный
119. CheapTubes.com [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cheaptubes.com/>, свободный

Приложение. Описание работы разработанных программ

На основе представленных в Части 2 методик были разработаны алгоритмы и соответствующее программное обеспечение по проведению модельного рентгенографического эксперимента:

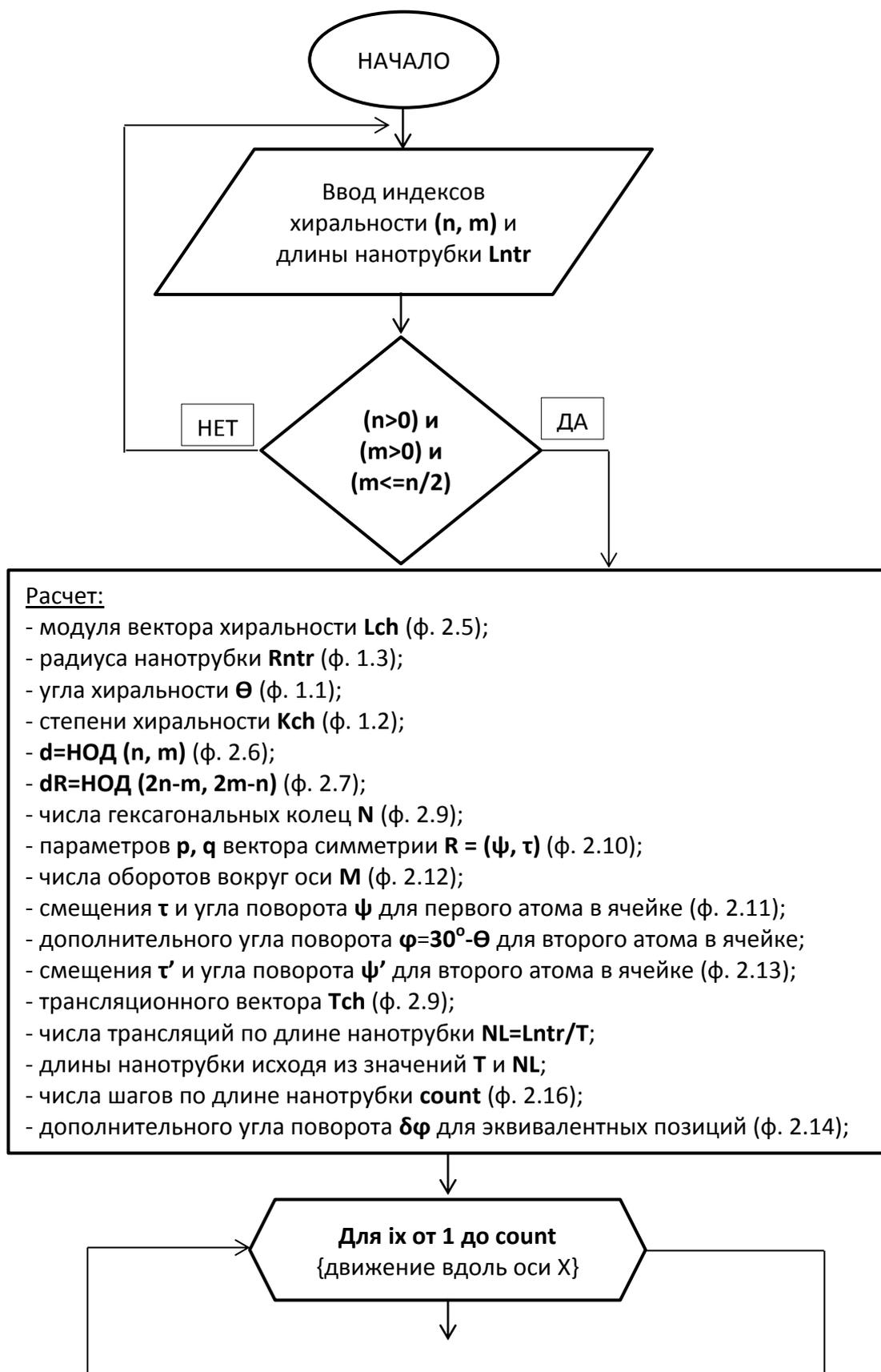
1. алгоритм/программа расчета координат атомов в моделях ОУНТ различных конфигураций;
2. алгоритм/программа расчета координат атомов в моделях МУНТ различных конфигураций;
3. алгоритм/программа моделирования смещений атомов относительно их положений равновесия в углеродных нанотрубках;
4. алгоритм/программа формирования пучков УНТ по принципу гексагональной плотной упаковки;
5. алгоритм/программа построения моделей совокупностей различных углеродных структур в едином объеме образца;
6. алгоритм/программа расчета теоретических дифракционных картин рассеяния.

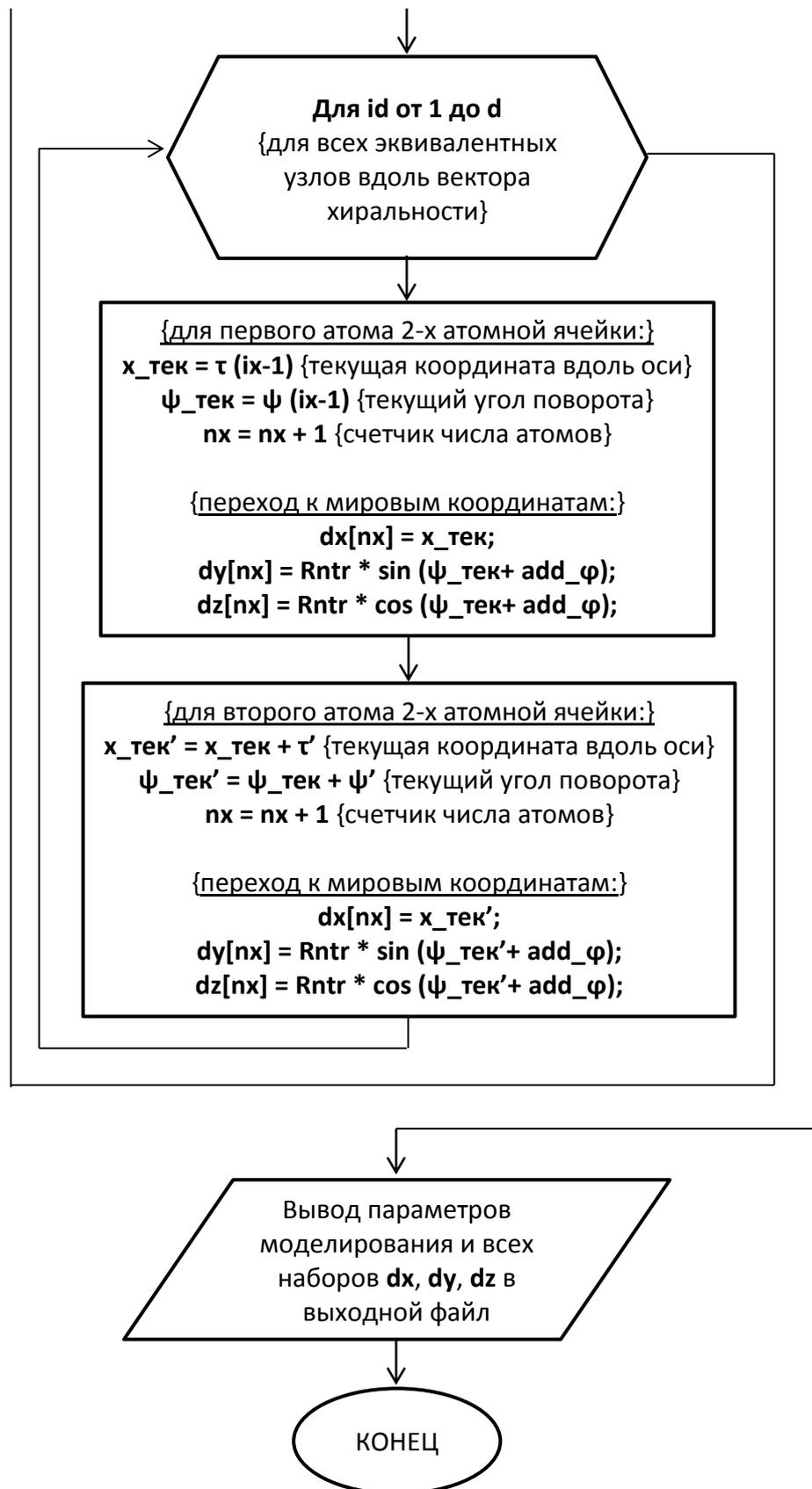
Все программы написаны на языках программирования высокого уровня Фортран и Паскаль. Компиляция произведена под ОС Windows. Для работы программ предъявляются следующие минимальные системные требования:

- процессор Pentium II частоты 300 Mhz и выше;
- оперативная память 64 Mb и больше;
- 32-разрядная операционная система семейств Windows/Linux. Для 64-разрядных систем необходим эмулятор для запуска 16/32 разрядных приложений;
- 10 Mb свободного места на жестком диске (без учета входных/выходных файлов программ);
- VGA видеокарта объемом 8 Mb и больше (при использовании внешних программ для 3D-визуализации полученных структур);

Расчет координат атомов ОУНТ (SWNT Modeler)

Блок-схема расчета координат атомов в ОУНТ любых допустимых конфигураций приведена ниже:





На основе представленной блок-схемы была разработана программа SWNT Modeler по построению моделей ОУНТ любых допустимых геометрий конфигураций. Разработанная программа была модернизирована с целью

автоматизации. Так, появилась возможность последовательного построения моделей ОУНТ, различных по характеристикам. Для этого формируется входной файл следующего формата:

- ✓ 1 строка: индексы хиральности (n , m) – указываются через пробел;
- ✓ 2 строка: предполагаемая длина нанотрубки;
- ✓ 3 строка: имя выходного файла *.DXR;

При запуске программа запрашивает имя входного файла. Далее производится проверка на его корректность: а) число строк должно быть кратно 3; б) строки должны содержать данные необходимого типа.

Затем происходит последовательное моделирование всех ОУНТ с указанными параметрами. В процессе формирования моделей создается LOG-файл, содержащий следующую информацию (по каждой из моделируемых структур):

- индексы хиральности;
- радиус нанотрубки;
- степень хиральности;
- угол хиральности;
- исходная (введенная) длина нанотрубки;
- допустимый шаг по длине;
- количество шагов для достижения заданной длины;
- пересчитанная длина нанотрубки;
- имя выходного файла *.DXR;

В случае возникновения ошибки (например, неправильно указаны индексы хиральности), данная модель не формируется, а информация об ошибке записывается в LOG-файл. Программа при этом просто переходит к построению следующей по списку модели.

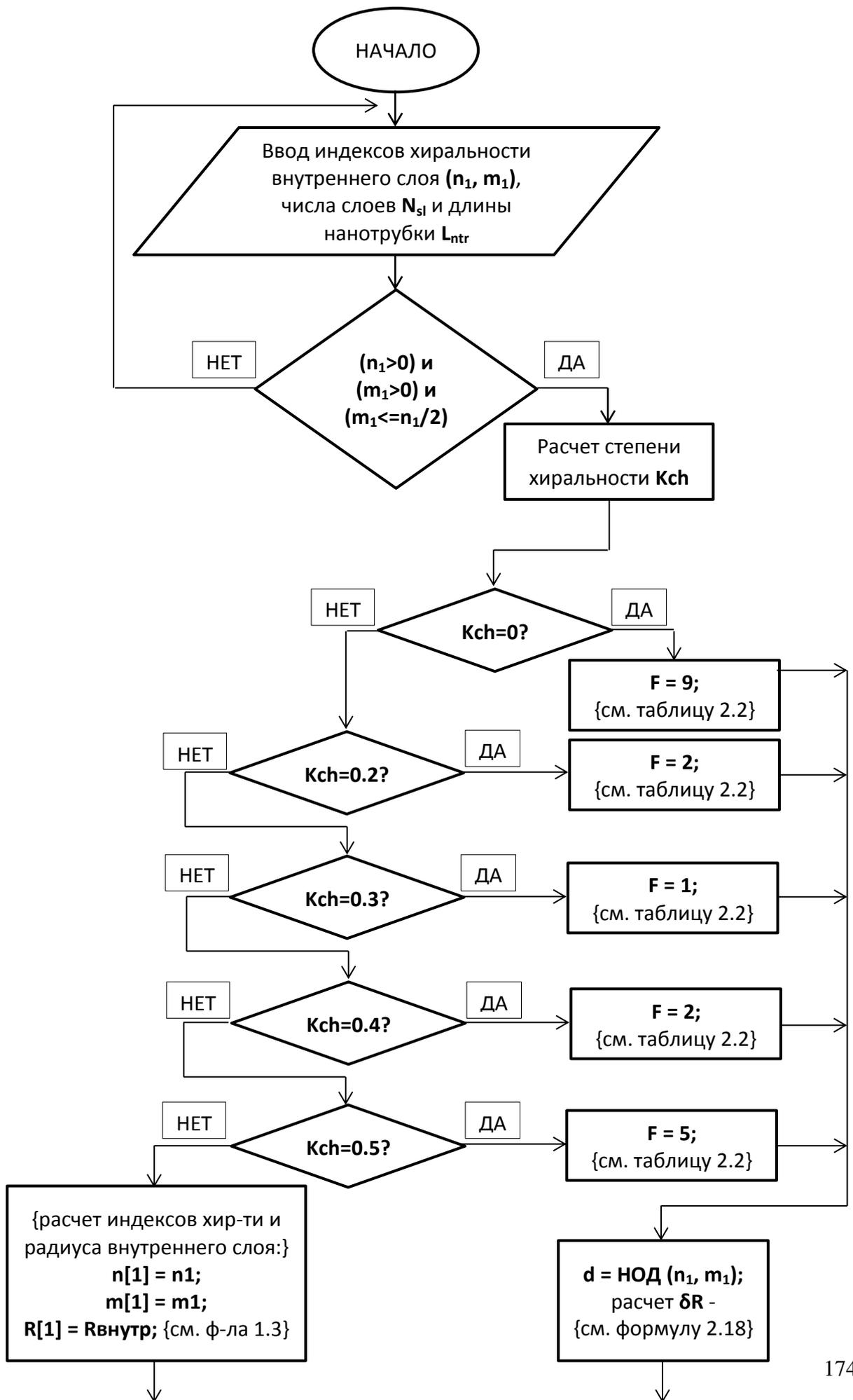
Выходной файл специального формата (*.DXR), имеет следующую структуру:

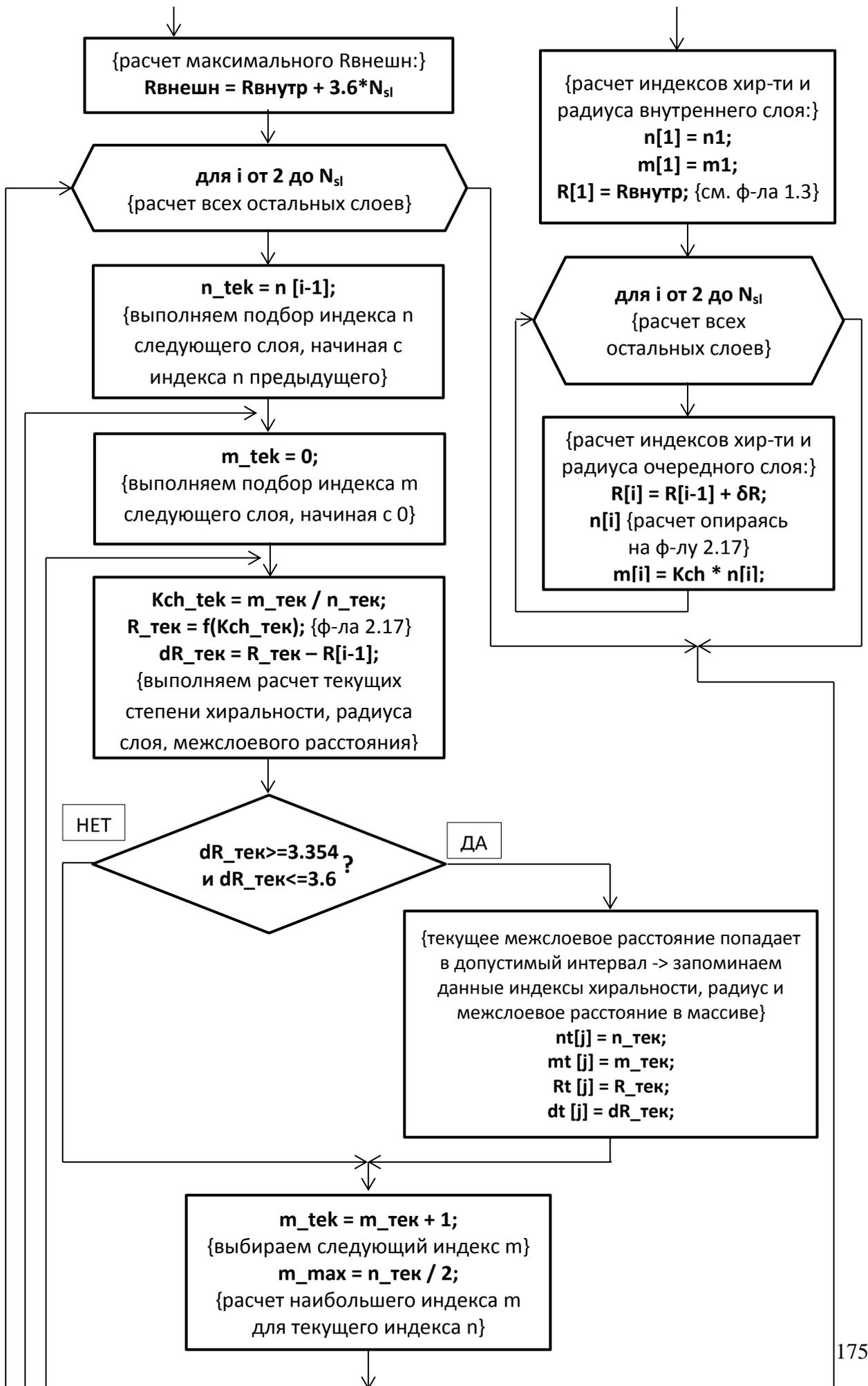
- 1 строка: комментарий – идентификатор построенной модели;
- 2 строка: комментарий – специализированный строка-идентификатор для реализации возможности чтения данного файла программой 3ds¹ для 3D-визуализации полученной модели;
- 3 строка: число атомов, число сортов атомов (для углерода - 1);
- 4 строка: длина волны излучения;
- 5-6 строки: первая и вторая дисперсионная поправки;
- 7-15 строки: коэффициенты функций атомного рассеяния (для углерода);
- 16 строка: формульная единица (для углерода - 1);
- 17 строка: число пар сортов атомов (для углерода - 1);
- 18 строка: признаки пары (для углерода 11);
- 19 строка: параметры картин рассеяния:
 - S_{min} (min значение модуля дифракционного вектора);
 - S_{max} (max значение модуля дифракционного вектора);
 - ΔS – шаг по модулю дифракционного вектора S ;
 - R_{min} (min значение расстояния между атомами);
 - R_{max} (max значение расстояния между атомами);
 - ΔR – шаг по расстоянию между атомами R ;
 - коэффициент затухания (для сглаживания картины на хвосте);
 - величина ε (глава 2.3 – ширина интервала межатомных расстояний);
- 20 строка: число атомов;
- 21 строка и до конца файла: признак сорта и координаты атомов x, y, z ;

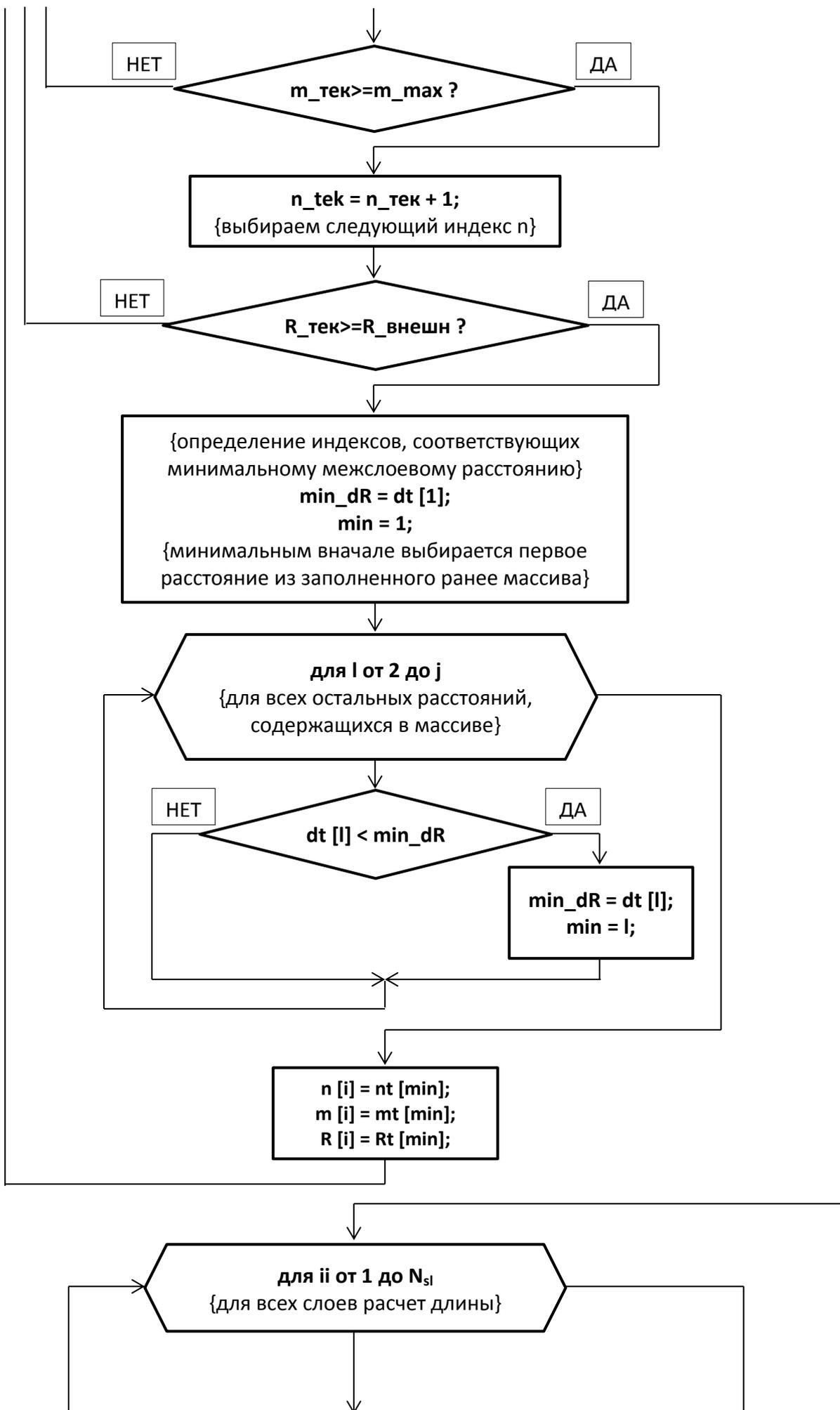
Расчет координат атомов МУНТ (MSNT Modeler)

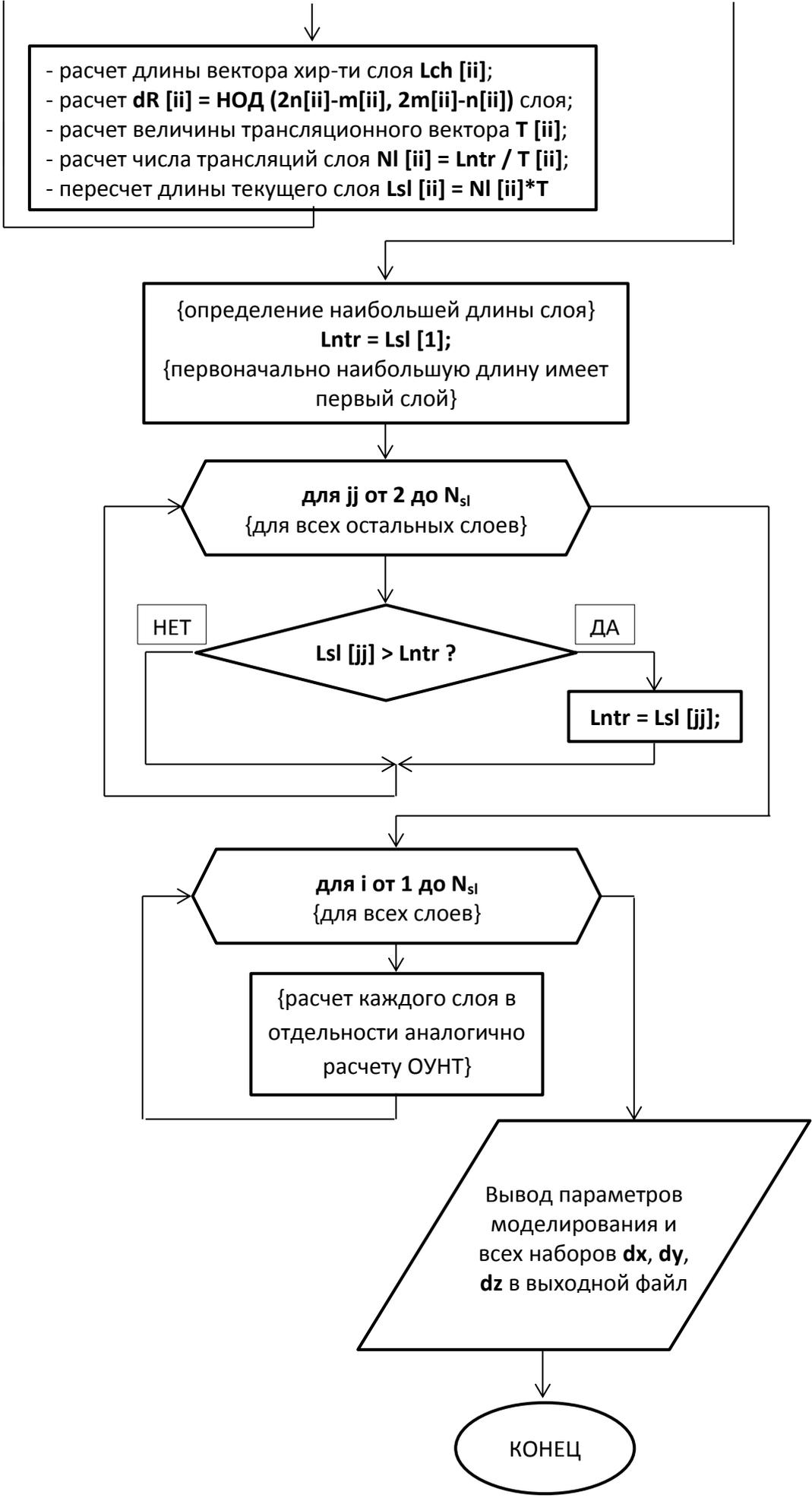
Блок-схема расчета координат атомов в МУНТ типа «русская матрешка» любых допустимых конфигураций приведена ниже:

¹ 3ds – одна из программ 3D-визуализации структур на основе файла, содержащего координаты атомов; была разработана студентом КФТТ ПетрГУ Брянцевым А. в рамках выполнения дипломной работы.









На основе данной блок-схемы была разработана программа MWNT Modeler по построению моделей МУНТ типа «русская матрешка» любых допустимых геометрией конфигураций. В разработанную программу впоследствии была добавлена возможность построения нанотрубок со степенями хиральности 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 с переменным межслоевым расстоянием, т.е. со слоями различной степени хиральности.

Далее разработанная программа была модернизирована с целью автоматизации. Так, появилась возможность последовательного построения моделей МУНТ, различных по характеристикам. Для этого формируется входной файл следующего формата:

- ✓ 1 строка: индексы хиральности внутреннего слоя (n, m) – указываются через пробел;
- ✓ 2 строка: число слоев нанотрубки;
- ✓ 3 строка: характер межслоевого расстояния (0 – постоянное, слои одинаковой хиральности; 1 – переменное, слои различной хиральности);
- ✓ 4 строка: предполагаемая длина нанотрубки;
- ✓ 5 строка: имя выходного файла (*.DXR);

При запуске программа запрашивает имя входного файла. Далее производится проверка на его корректность: а) число строк должно быть кратно 5; б) строки должны содержать данные необходимого типа.

Затем происходит последовательное моделирование всех МУНТ с указанными параметрами. В случае если был указан неверный характер изменения межслоевого расстояния, программа производит автоматическую корректировку. В процессе формирования моделей создается LOG-файл, содержащий следующую информацию (по каждой из моделируемых структур):

- индексы хиральности внутреннего слоя;

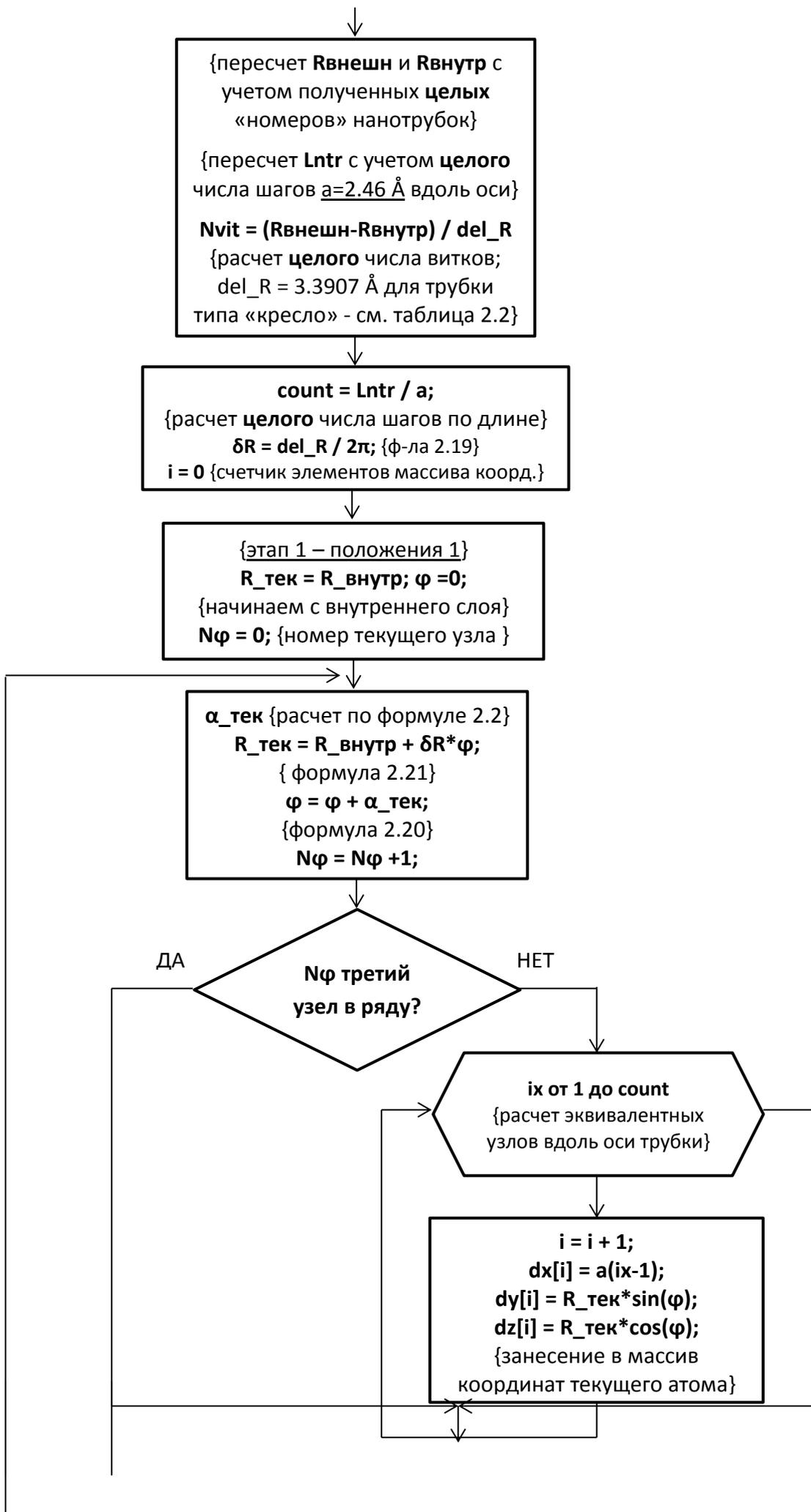
- радиус внутреннего слоя нанотрубки;
- степень хиральности внутреннего слоя;
- число слоев;
- исходная (введенная) длина нанотрубки;
- характер изменения межслоевого расстояния;
- информация о каждом слое: индексы хиральности и радиус;
- информация обо всех межслоевых расстояниях;
- дополнительная информация о каждом слое: величина трансляционного вектора, число трансляционных векторов, пересчитанная длина слоя;
- имя выходного файла *.DXR;

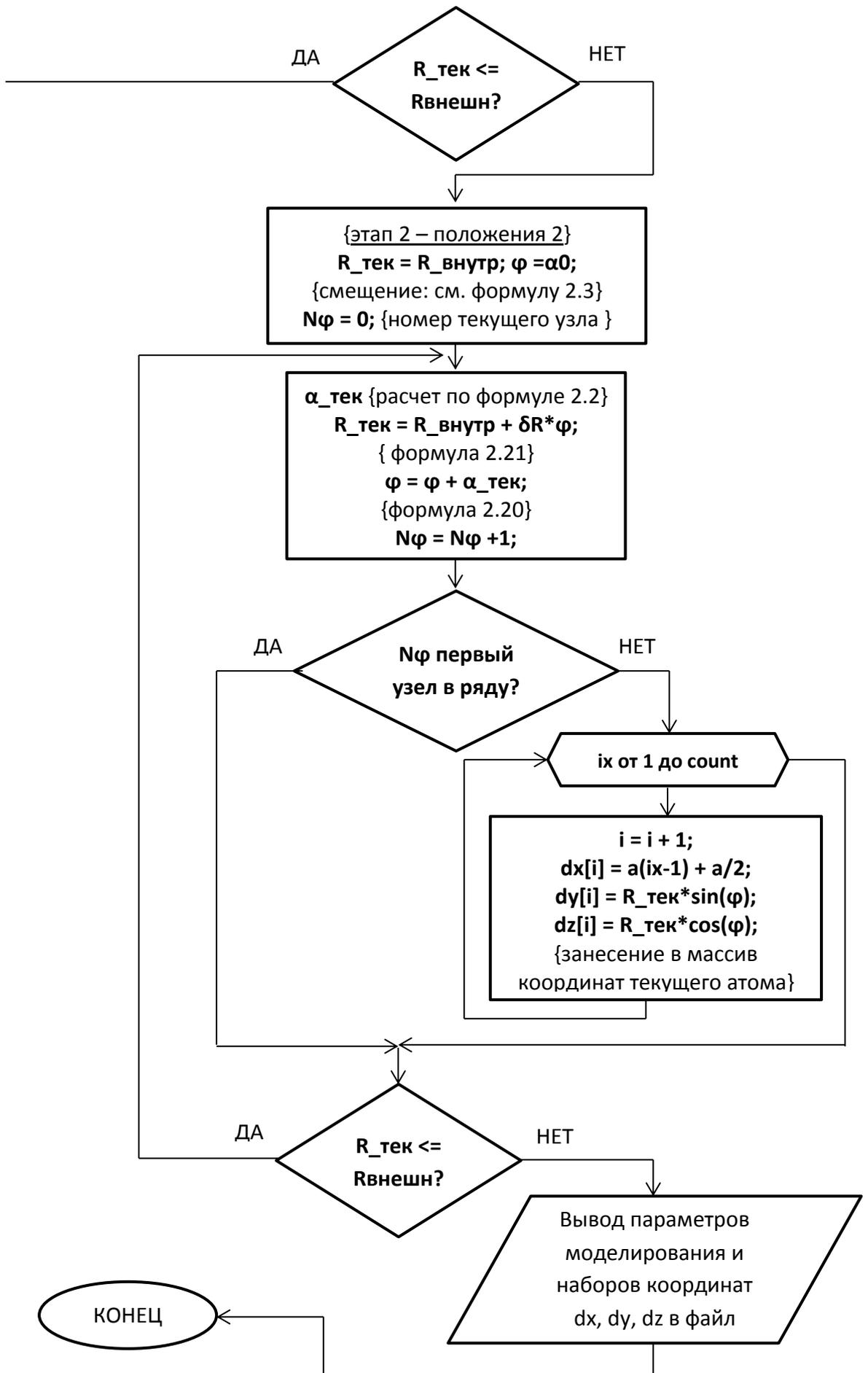
В случае возникновения ошибки (например, неправильно указаны индексы хиральности), данная модель не формируется, а информация об ошибке записывается в LOG-файл. Программа при этом просто переходит к построению следующей по списку модели.

Простой расчет координат атомов МУНТ типа «свиток»

Ниже представлена блок-схема расчета координат атомов в МУНТ «свиток» типа «кресло».







На основе представленной блок-схемы была написана соответствующая программа. Аналогичным образом реализуется алгоритм расчета координат атомов в «свитке» типа «зиг-заг». Единственное исключение составляет характер чередования атомов и вакансий в исходной сворачиваемой сетке, который легко можно проследить, обратившись к рис. 2.1

Случайное смещение (тепловое колебание) атомов нанотрубки

В качестве входного файла используется файл следующего формата:

- 1 строка: имя входного файла *.DXR
- 2 строка: имя выходного файла *.DXR
- 3 строка: число сортов атомов (задел на будущее, например, для неуглеродных нанотрубок)
- Далее для каждого сорта атома:
 - 4 и т.д. строки: максимальная дисперсия по координате (любой) для каждого сорта атома;

Программа изначально открывает исходный файл *.DXR, считывает все заголовочные данные (первые 20 строк) и записывает их в выходной *.DXR файл. Далее для каждого атома из входного файла:

1. считываются признак сорта и координаты x , y , z ;
2. исходя из признака сорта, определяется максимальное отклонение по координате;
3. формируются случайные по величине и по знаку отклонения по координатам x , y , z (для каждой координаты свои);
4. определяются смещение вдоль оси нанотрубки и поворот вокруг оси (глава 2.2.1);
5. производится переход в систему координат, связанную с текущим обрабатываемым атомом (формулы 2.23, 2.24);
6. выполняется изменение координат с учетом дисперсий (формула 2.25);

7. производится возврат в исходную систему координат нанотрубки (формулы 2.26 и 2.27);
8. осуществляется запись измененных координат в выходной файл *.DXR;

Построение плотнейшей упаковки из нанотрубок

В качестве входного файла используется файл следующего формата:

- 1 строка: имя исходного файла *.DXR
- 2 строка: имя выходного файла *.DXR
- 3 строка: индексы хиральности исходной трубки (n, m);
- 4 строка: расстояние между трубками (без учета радиусов);

Программа разработана для построения модели плотнейшей упаковки, соответственно формируемая структура состоит из одинаковых нанотрубок.

Из указанных индексов хиральности и расстояния между трубками определяется величина смещения sm (см. рис. 2.10) между центрами любых нанотрубок в упаковке. Затем открывается исходный файл *.DXR, считываются все заголовочные данные (первые 20 строк) и записываются в выходной файл с учетом того, что в новой структуре число атомов увеличивается в 7 раз (для учета соседей во второй координационной сфере – в 19 раз). Далее для каждого атома из исходного файла:

1. считывается признак сорта и координаты каждого атома;
2. рассчитываются координаты атомов остальных нанотрубок-соседей в упаковке (формула (2.28) или (2.29) в зависимости от учета первой или второй координационной сферы соседей);
3. производится запись в выходной файл координат всех атомов сформированной конфигурации.

Построение смеси из различных углеродных структур

В качестве входного файла используется файл следующего формата:

- 1 строка: имя выходного *.DXR файла;

- 2 строка: имя входного *.DXR файла первой (базисной) структуры;
- 3 строка: число структур в моделируемом образце;
- Далее для каждой последующей структуры:
 - Строка: имя входного *.DXR файла очередной структуры;
 - Строка (все величины через пробел):
 - смещение вдоль оси x;
 - дисперсия смещения по x;
 - смещение вдоль оси y;
 - дисперсия смещения по y;
 - смещение вдоль оси z;
 - дисперсия смещения по z;
 - Строка (все величины через пробел):
 - угол поворота вокруг оси x;
 - дисперсия угла поворота вокруг оси x;
 - угол поворота вокруг оси y;
 - дисперсия угла поворота вокруг оси y;
 - угол поворота вокруг оси z;
 - дисперсия угла поворота вокруг оси z;

При этом нужно не забывать, что все смещения и повороты указываются относительно базиса (первой) структуры, выбираемой в качестве основной. Соответственно для каждой из добавляемых структур будет происходить пересчет координат атомов в системе, связанной с базисом.

В начале работы программа считывает имена всех входных файлов, смещений, поворотов (и их дисперсий). Затем открывается каждый файл и производится чтение всех заголовочных данных, вычисляется суммарное число атомов моделируемой структуры. В выходной файл записывается информация о формируемом наборе, параметрах моделирования (которые берутся из файла с первой структурой), а также полученное общее число атомов. Затем из файла первой структуры все координаты атомов вместе с

признаками сорта копируются в выходной файл без изменений т.к. это базис. Далее для каждой последующей структуры:

- Для каждого атома:
 - считывается признак сорта атома и координаты x, y, z ;
 - рассчитываются смещения, повороты и их дисперсии, соответствующие данной структуре;
 - производятся необходимые преобразования координат (формула 2.23);
 - выполняется запись измененных координат в выходной файл;

Расчет теоретических дифракционных картин рассеяния (DXRCL)

В качестве входного файла используется файл формата *.DXR, структура которого описана ранее.

Программа основана на методике, представленной в главе 2.3. Изначально, из входного файла считываются все параметры расчета, такие как, число атомов, число сортов, признаки сорта, функции атомного рассеяния и т.д.

Для реализации метода Дебая, из анализа считанных координат атомов определяется размер модельного кластера во всех направлениях x, y, z . Исходя из рассчитанного размера, весь диапазон возможных расстояний между атомами в кластере разбивается на некоторое целое число интервалов N_{int} малого размера ε . Таким образом, любое из встречающихся в кластере расстояний между атомами однозначно попадает в определенный интервал. Если в кластере присутствуют атомы различных сортов, то производится сортировка не только по расстояниям, но и по признакам сорта, для которых производится соответствующий расчет расстояний. Так, с увеличением числа сортов атомов количество интервалов также возрастает. В случае УНТ в модельном кластере присутствуют атомы лишь одного сорта (углерода).

Затем производится расчет всех расстояний между атомами, для каждого из которых определяется, в какой из N_{int} интервалов оно попадает. В

результате расчета всех расстояний между атомами, для каждого интервала определяется:

1. число расстояний попавших в данный интервал;
2. признаки сорта пары атомов, между которыми были вычислены расстояния;
3. среднее расстояние между атомами для данного интервала;
4. дисперсия расстояний для данного интервала;

На основе распределения расстояний по интервалам и расчету их средних значений и дисперсий, по формуле 2.32 производится вычисление интенсивности рассеяния скоплениями сформированных «моделей», расположенных хаотически друг относительно друга, а также относительно падающего пучка излучения. Для этого вычисляется интенсивность независимого рассеяния и интерференционное слагаемое. Для возможности сопоставления рассчитанной $I(S)$ с экспериментальной кривой, производится ее нормировка на единицу состава (для многокомпонентных систем). Затем вычисляется обостряющий фактор g , интерференционная функция рассеяния $H(S)$ и распределение суммы парных функций $D(R)$. Все рассчитанные функции записываются в соответствующие выходные файлы.

В качестве выходных файлов программы указываются следующие:

- файл результатов – LOG-файл *.REZ;
- файл рассчитанной функции $I(S)$ – *.I.xu;
- файл рассчитанной функции $H(S)$ – *.H.xu;
- файл рассчитанной функции $D(R)$ – *.D.xu;
- файлы зависимости числа пар атомов на единицу состава от расстояний между ними – $S_1S_2.xu$ (S_1 – первый сорт атомов, S_2 – второй);

Впоследствии данная программа была модернизирована путем введения автоматического последовательного расчета дифракционных картин для различных моделей на основании входного файла, содержащего имена *.DXR файлов всех моделируемых структур. Имена выходных файлов, содержащих дифракционные картины рассеяния, формируются автоматически на основе имени входного файла *.DXR, путем добавления необходимой идентифицирующей различные картины рассеяния информации. Дополнительно было введено автоматическое переименование выходных файлов в случае их наличия после предыдущих расчетов. Также было реализовано ведение LOG-файла, содержащего всю информацию о процессе расчета каждого образца, включая возникающие ошибочные ситуации, в т.ч. переименование файлов.

Благодарности

Автор, в первую очередь, выражает благодарность научному руководителю **д.ф.-м.н. доценту А.Д. Фофанову** за поддержку и помощь, оказанную на протяжении всей работы.

Также автор благодарит **к.ф.-м.н. профессора Алешину Л.А.** за помощь, ценные и критические замечания, предложения, выдвигаемые в процессе выполнения исследований; **к.ф.м.н. Логинова Д.В.** за помощь в проведении исследований образцов углеродных нанотрубок; **институт геологии Карельского научного центра РАН** за проведение ряда структурных исследований образцов углеродных нанотрубок.

Кроме того автор выражает благодарность инженеру кафедры ИИСиФЭ ПетрГУ **Семенову А.В.** за содействие в получении образцов.