

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
<<Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук>>

*На правах рукописи*

Сиклицкая Александра Вадимовна

**ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ ОТЖИГЕ**

Специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Ястребов С.Г.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	Стр. 6
Актуальность темы	6
Цель работы, задачи работы, объект исследования	7
Научная новизна работы	8
Практическая значимость работы.	9
Научные положения, выносимые на защиту	9
Апробация работы, публикации, личный вклад автора, структура и объем диссертации	10
Содержание работы	12
Первая глава	12
Вторая глава	16
Третья глава	19
Четвертая глава	20
Заключение	21
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И	23

## ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРОГРАММНЫХ ПРОДУКТОВ

1.1.	Литературный обзор	23
1.2.	Краткое описание методов и используемых программных продуктов	25
	<b>ГЛАВА 2. ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ</b>	<b>33</b>
2.1.	Определение размера нанокристалла алмаза с помощью анализа рамановского спектра	33
2.2.	Разогрев наноалмаза в вакууме при поглощении фотонов ультрафиолетового спектрального диапазона: оценка температуры	35
2.3.	Оценка времен релаксации разогретого нанокристалла алмаза в исходное состояние	44
	<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТЖИГА НАНОАЛМАЗА</b>	<b>46</b>
3.1.1.	Задание начальных условий.	46
3.1.2.	Результаты моделирования отжига наноалмазов при различных температурах: зависимость формы и внутренней структуры кластера от температуры	48
3.1.3.	Динамика изменения аллотропного состава нанокластеров в зависимости от температуры	54

3.2.	Исследование устойчивости спиральных наночастиц	54
	<b>ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ</b>	<b>60</b>
4.1.	Статистический анализ межатомных связей и межслоевых расстояний в спиральной углеродной луковичной структуре с переменным шагом	61
4.1.1.	Изменение статистики распределения валентных углов в спироиде после оптимизации методом функционала плотности	62
4.1.2.	Модель спиральной углеродной наночастицы с переменным шагом.	64
4.1.3.	Сравнение модели спиральной углеродной наночастицы с экспериментом по прямому измерению зависимостей радиального расстояния до центра наночастицы от межслоевого расстояния.	66
4.2.	Анализ формы линии наиболее интенсивного Брэгговского пика от слоистых сферических углеродных частиц. Выявление асимметрии разложением экспериментальной зависимости на сумму Лоренцианов и Гауссианов.	73
4.2.1.	Экспериментальные зависимости рентгеновской дифракции в области наиболее интенсивного Брэгговского пика	73
4.2.2.	Разложение экспериментальной зависимости интенсивности	75

дифракции в области наиболее интенсивного Брэгговского пика на Лоренцианы	
4.2.3. Разложение экспериментальной зависимости интенсивности дифракции в области наиболее интенсивного Брэгговского пика на Гауссианы	76
4.2.4. Сравнение результатов численного и лабораторного экспериментов.	78
4.3. Спиральность и влияние распределения межслоевых расстояний в слоистых сферических углеродных частицах на форму линии наиболее интенсивного Брэгговского пика	82
4.3.1. Асимметрия линии наиболее интенсивного пика и ее исследование с помощью несимметричной функции распределения Брэгговских углов	82
4.3.2. Расчет зависимости межслоевых расстояний от радиуса оболочки	86
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	92
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	95
<b>Приложения</b>	101

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы.**

Одним из основных направлений развития современных нанотехнологий является создание, исследование свойств и применение различных наноразмерных систем, среди которых особая роль отводится наноструктурам из углерода, таким как наноалмазы, нанотрубки, фуллерены, графитоподобные углеродные наноструктуры. Трансформация наноалмаза, происходящая при температурном воздействии ("отжиге") является процессом, обратным его зарождению. Поэтому исследование процессов, происходящих при отжиге, имеет фундаментальное значение и может быть источником полезной информации об образовании алмазных зародышей их росте. Особенно интересно исследовать процессы модификации нанокластеров в динамике. Учитывая значительные трудности таких исследований нанообъектов в лабораторном эксперименте, использование математического моделирования для этой цели представляется интересным и перспективным. С помощью моделирования методами молекулярной динамики (классической и Кар Парринелло), оказывается возможным исследовать изменение морфологии, т.е. особенностей внутреннего строения кластера, в ходе температурного воздействия на него, а используя метод функционала плотности, – исследовать его координационную устойчивость. Особенности морфологии необходимо учитывать при решении некоторых прикладных задач. Так, по имеющимся данным, спирально закрученные слоистые нанокластеры углерода с не полностью замкнутой внешней оболочкой могут найти широкое применение в качестве адсорбентов, необходимых для решения задач водородной энергетики, адресной доставки

лекарств и для улучшения полезных свойств аккумуляторов. Однако, ранее считалось, что воздействие на nanoалмаз высоких температур приводит к его превращению только в сфероидальные слоистые наночастицы с независимым от расстояния от центра структуры межслоевым шагом (сфероиды). Результаты исследования, проведенного в настоящей диссертационной работе, свидетельствуют о возможности трансформации nanoалмаза при отжиге в сфероидальные спирально закрученные слоистые углеродные наночастицы (спироиды). Их внешняя оболочка не полностью замкнута, а межслоевой шаг зависит от расстояния от центра спироида до витка спирали. Поэтому тема диссертационной работы является **актуальной**.

### **Цель работы, задачи работы, объект исследования.**

Общей целью диссертационной работы явилось исследование трансформации nanoалмазов в спироиды и исследование особенностей их строения (морфологии). Основным методом решения поставленных задач было выбрано моделирование процессов отжига с помощью метода молекулярной динамики. Также для исследования координационной устойчивости полученных спиральных углеродных наночастиц были выбраны методы функционала плотности и квантовой молекулярной динамики (метод Кар Паринелло). Интерпретация и анализ полученных результатов проведены с привлечением результатов экспериментальных литературных данных, приведенных в работах [1,2].

В работе рассмотрены и решены следующие **задачи**:

- Определение начальных условий для моделирования отжига таких как минимальный размер частицы, диапазон температур, время радиационного остывания, время релаксации фононов при их рассеянии на границах nanoалмаза. С этой целью используются литературные данные по высокоразрешающей электронной

микроскопии и спектрам комбинационного рассеяния углеродного "досолнечного" метеорита (Борискино).

- Моделирование процессов отжига нанодiamondов размером 1.3 нм в диапазоне температур от 2.7° К до 2000° К, с помощью метода классической молекулярной динамики.
- Исследование координационной устойчивости спироидов с помощью метода функционала плотности (программа PLATO).
- Исследование координационной устойчивости спироидов с помощью метода квантовой молекулярной динамики путем моделирования процесса нагревания.
- Исследование морфологии спироидов, в особенности - зависимости межвиткового шага от расстояния от центра до периферии частицы. Сравнение аналогичных зависимостей, полученных в результате численного моделирования спироидов и литературным экспериментальным данным.

В качестве **объекта исследования** влияния отжига на структуру нанодiamondов были выбраны нанодiamondы малых размеров (~ 1.3) нм. Выбор был сделан с использованием литературных данных, подтвердивших координационную устойчивость нанодiamondов. Малость размеров позволила существенно сократить время моделирования. Для исследования координационной устойчивости спиральных углеродных наночастиц методами *ab initio* была выбрана наноструктура, полученная в настоящей работе в результате отжига нанодiamondа при 1135° К.

## **Научная новизна работы**

### **Впервые:**

1. Из анализа спектров комбинационного рассеяния углеродного "досолнечного" метеорита выполнена оценка размера нанокристаллов алмаза, присутствующих в веществе метеорита,



которая использовалась для задания начальных условий при моделировании.

2. Путем моделирования процессов отжига наноалмазов размером 1.3 нм в диапазоне температур от 2.7 К до 2000 К с помощью метода классической молекулярной динамики показано, что при отжиге происходит трансформация наноалмазов в углеродные спироиды.
3. Исследована устойчивость спироидов с помощью метода функционала плотности при применении различных методов моделирования.
4. Исследована морфология спироидов и показано, что существует зависимость межвиткового шага от расстояния от центра частицы.

### **Практическая значимость работы.**

Результаты исследования будут полезны в лабораторных экспериментах при разработке технологии получения углеродных спироидов. Кроме того, исследование представляет ценность для понимания процессов, происходящих при обратимой трансформации наноалмаза в спироид. Полученные энергетические характеристики и закономерности образования спиральных углеродных наночастиц позволяют сделать качественные оценки энергий, необходимых для подобного синтеза.

### **Научные положения, выносимые на защиту.**

- При нагреве нанокристалла алмаза наблюдается его структурная трансформация в спироид.

- В серии численных экспериментов по отжигу наноалмаза методом классической молекулярной динамики надежно воспроизводится образование спироидов.
- В спироидах, сформировавшихся при моделировании методом классической молекулярной динамики, среднее расстояние между соседними витками представляет собой неубывающую функцию радиуса витка.
- Среднее расстояние между соседними витками спироидов, сформировавшихся в численных экспериментах, зависит от радиуса витка спирали подобно тому, как зависит от радиуса среднее межслоевое расстояние оболочечных углеродных сфероидов, исследованных в лабораторном эксперименте.

### **Апробация работы, публикации, личный вклад автора, структура и объем диссертации**

Основные результаты диссертации регулярно докладывались на семинарах, совещаниях и конференциях, в том числе в ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, Университете г. Лафборо, Великобритания, В Институте теоретического материаловедения, г. Страсбург, Франция, Институте физики полупроводников, Киев, 2011, Украина: (Лафборо, 2011), (Страсбург, 2011), (Киев, 2011), (Страсбург, 2012); международных конференциях: 7-ой международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2010), международной осенней конференции Европейского Общества исследования материалов (Варшава, 2010), международной конференции молодых ученых Физика СПб (Санкт-Петербург, 2010), международной весенней конференции Европейского Общества исследования материалов (Ницца, 2011), международной конференции молодых ученых Физика СПб (Санкт-Петербург, 2011), 9-ой международной конференции "Аморфные и микрокристаллические

полупроводники" (Санкт-Петербург, 2012), международной осенней конференции Европейского Общества исследования материалов (Варшава, 2012).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 4 печатных работах, входящих в Перечень ведущих периодических журналов ВАК (все работы уже опубликованы).

**Личный вклад автора.** Работы автора выполнены в сотрудничестве с исследовательской группой университета г.Лафборо (Англия). Расчеты координатной устойчивости слоистых спиральных углеродных структур выполнены в сотрудничестве с исследовательской группой Института Исследования Материалов г. Страсбурга (Франция). Роль автора в постановке и выполнении численных экспериментов, проведении расчетов, анализе литературных данных, визуализации изученных наноструктур, а также интерпретации полученных результатов была определяющей. Автор впервые предложила использовать термин "спироид" для обозначения исследованных ею спирально закрученных наночастиц.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, в котором сформулированы основные выводы, и списка литературы. Объем диссертации составляет 105 страниц, включая 26 рисунков.

### **Содержание работы**

Во **введении** дается общая характеристика работы, обосновывается ее актуальность, формулируются основные задачи исследования. Определяется научная и практическая ценность исследования. Представлены выносимые на защиту научные положения. Приведено краткое содержание отдельных глав диссертации, перечислены конференции, на которых докладывались основные результаты диссертационной работы.

## Первая глава

Первая глава носит обзорный характер. Здесь приведены основные экспериментальные материалы, известные из литературы, но ранее не объясненные.

В работе [1] сообщается, что, при одновременном нагреве частицы до  $700^{\circ}\text{C}$  и облучением электронами, ядра наночастиц могут быть преобразованы в алмаз. В этих условиях расстояние между слоями углерода монотонно уменьшается от 0.31 нм вблизи внешней оболочки (немного меньше, чем 0.34 нм, расстояние между слоями графита) до примерно 0.22 нм, в основном, указывая на значительное сжатие в направлении центра частицы. Это сжатие позволяет алмазу зародиться внутри слоистой сфероидальной частицы, действующей в качестве наноскопической ячейки, давление в центре которой становится достаточным для превращения углерода в алмаз. Исследование рисунка, изображающего слоистую углеродную наночастицу позволяет выявить спиральную закрученность ее оболочек, однако авторы статьи [1] обошли эту тему молчанием.

Из литературы известно, что процесс трансформации наноалмаза в слоистые сферические углеродные частицы происходит с уменьшением массовой плотности от плотности алмаза до плотности, примерно соответствующей плотности графита. Если взять плотность графита и алмаза равными  $\sim 2.2 \text{ г/см}^3$  and  $3.515 \text{ г/см}^3$ , соответственно, можно получить, взяв для родительского наноалмаза среднего диаметра 5 нм размер “потомка”, равный 6 нм. Однако, сравнивая картины рентгеновской дифракции слоистых сферических углеродных частиц и наноалмазов, оказывается, что наиболее интенсивные пики уширены по-разному (см., напр. [2]). Пик для наноалмазов уширен меньше. Согласно уравнению Шеррера получается наоборот, порожденная трансформацией слоистая сферическая углеродная частица, будет обладать меньшим размером, поскольку средний радиус когерентного рентгеновского рассеяния, связанный с размером кристаллита,

обратно пропорционален ширине контура рентгеновской дифракции, измеренной на половине высоты. Следовательно, механизм уширения, связанный со слоистыми сферическими углеродными частицами, не может быть интерпретирован как имеющий отношение только к размерному уширению. Следовательно, представляется вполне естественным приписать уширение пика вариации “параметра решетки”, т.е. вариации расстояний между соседними оболочками в раскручивающейся от периферии к центру слоистой сферической спиральной углеродной частице. Однако, вывод о спиральной закрученности внутренней структуры и ее типе (трехмерная спираль, раскручивающаяся от периферии к центру) не был сделан в литературе [2].

Здесь же, в первой главе, приведены результаты работ других авторов, наиболее близко подошедших к проблеме трансформации наноразмерного кластера алмаза в спироид.

В работе [3] исследовалась графитизация наноалмазов диаметром 1.2-1.4 нм с использованием метода функционала плотности. Показано, что в процессе отжига наноалмаза образуется внешняя фуллереноподобная оболочка, охватывающая алмазное ядро. Также в работе высказана идея возможности "пришивания" алмазного ядра к внешней фуллереновой оболочке для нанокластера. Подобное "пришивание" вводит в структуру кластера асимметрию. В работе [5] применялся комбинированный метод молекулярной динамики и сильной связи, где было обнаружено, что наноалмазы размера 1.4 нм в процессе отжига могут трансформироваться в трубчатые фуллереноподобные структуры. Этот процесс моделировался с помощью нагрева до 2500° К, что должно было бы вызвать с течением времени разрушение кластера, если бы не использовалось постепенное охлаждение. При нагреве верхние слои кластера частично отслаивались, формируя структуру, имевшую два "отверстия". В процессе охлаждения образовывалась частица, состоявшая из атомов углерода, связанных  $sp^2$ -

гибридизацией. Важно, что в работе [5] подтверждена возможность образования трубчатых структур, содержащих дефекты во внешних оболочках, подобные отверстиям. Эти дефекты, однако, имели склонность к самозалечиванию.

Таким образом, на момент начала исследования процесс перехода наноалмаза в спиральную частицу (спироид) не был описан в литературе, хотя существовали работы, авторы которых близко подошли к описанию этого явления.

**Анализ литературных источников позволил сформулировать тему диссертационной работы, выявить её цель и поставить её задачи.**

В этой же главе кратко сформулированы причины выбора методов, использовавшихся в диссертационной работе. Основным методом для моделирования отжига наноалмазов явилась молекулярная динамика (МД). В этой главе кратко обсуждаются основы метода [9]. МД была выбрана в качестве базового метода, поскольку способы, использующие квантовое описание объекта исследования, требуют значительных вычислительных затрат и использование специальных многопроцессорных компьютеров. Методы МД менее затратны по времени производимых вычислений. Кроме того, для их практического применения подходят широко доступные персональные компьютеры. Более того, при относительной простоте, методы МД позволяют получать адекватную информацию об объекте исследования. Однако, учитывая сложившуюся практику решения задач, необходимо делать выборочную проверку результатов МД с использованием квантовых методов. Поэтому в некоторых случаях использовались методы функционала плотности и молекулярной динамики Кар-Парринелло.

Суть метода классической МД состоит в следующем. На каждый атом в кластере, при его отклонении от положения равновесия действует возвращающая сила в соответствии со вторым законом Ньютона. Действующая на атом сила пропорциональна производной от эффективного

потенциала взаимодействия по координате, взятой с обратным знаком. Поскольку в реальных физических системах существуют потери, связанные, например, с излучательной релаксацией, естественно ввести в полученное выражение затухание через время релаксации.

Эти теоретические основы и использовались при расчете динамики движения атомов. Для получения решения системы уравнений, написанных для каждого атома, входящего в кластер, достаточно просто применить прямую схему, такую, к которой сводится, например, метод Эйлера. Однако, в рамках диссертационной работы применялся метод Верле. К преимуществам алгоритма Верле по сравнению с методом Эйлера относят лучшую устойчивость и возможность накладывать на систему ограничения. В этой же главе кратко обосновано использование для моделирования потенциалов взаимодействия Терсофа и Бреннера [6-8], которые применялись с одинаковым успехом в процессе численного решения. Оба потенциала взаимодействия давали похожие результаты, однако использование потенциала Терсофа позволяло получить решение намного быстрее, чем в случае потенциала Бреннера. Эти потенциалы записываются в виде суммы двух членов, первый из которых учитывает межатомное притяжение, а другой - отталкивание:  $U_{ij}(r_{ij}) = U_{repulsive}(r_{ij}) + b_{ijk} U_{attractive}(r_{ij})$ , здесь переменная  $b_{ijk}$  учитывает окружение атома и характеризует силу связи атома с окружением. Выбранные потенциалы взаимодействия (Терсоф и Бреннер) хорошо зарекомендовали себя в решении различных задач, связанных с оптимизацией координат атомов углерода в твердых телах и кластерах. В качестве начальных условий выбирался фрагмент решетки алмаза, ограниченный плоскостями {111}. Температура  $T$  задавалась с помощью придания атомам в кластере начальных скоростей таких, чтобы средняя кинетическая энергия всех атомов была равна  $\frac{3}{2} kT$ .

В этой же главе очень кратко обсуждаются некоторые другие методы,

применявшиеся при расчете (метод функционала плотности и метод молекулярной динамики Car-Parrinello) пакеты программ, применявшиеся для расчета, а также задействованные для получения результатов вычислительные мощности.

## **Вторая глава**

Во второй главе определяются параметры, необходимые для моделирования, такие как минимальный размер наночастицы алмаза, диапазон температур, до которых может разогреться частица в вакууме при облучении квантами ультрафиолетового спектрального диапазона, время жизни радиационного охлаждения частицы. С этой целью определения минимального размера кристалла, использовалось вещество досолнечного метеорита, т.е. такого метеорита, который сформировался до Солнечной системы. Здесь следует уточнить, что использовались литературные данные по комбинационному рассеянию света и данные электронной микроскопии высокого разрешения, с помощью которых была охарактеризована углеродная субстанция, выделенная из метеорита. С этой целью использовался метеорит Борискино, названный по месту падения в Оренбургской области в 1930 году. Масса метеорита 1342 г, согласно опубликованным данным Метеоритного бюллетеня [18]. Согласно литературным данным по анализу метеоритной субстанции с помощью электронной микроскопии установлено, что в ней присутствуют нанокристаллы алмаза размером 1.4 нм. В диссертационной работе исследовался спектр комбинационного рассеяния. Этот спектр представляет собой узкую линию, положение которой совпадает с известными из литературы данными по комбинационному рассеянию света алмаза,  $1332 \text{ см}^{-1}$ . Однако эта линия расширяется книзу, что и показано на рисунке. Причиной этого расширения может быть вклад малых нанокристаллов алмаза в суммарную картину комбинационного рассеяния.



Для анализа кривой в диссертации применяется метод, учитывающий заключение (конфайнмент) фононов в нанокристалле алмаза. Выбор параметров, входящих в выражение, описывающее зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от волнового числа фонона, подробно обсуждается в работе [17]. В работе [17] показано, что расчет по использованной модели дает контур линии, совпадающий с максимум уширенной полосы на спектре ( $\sim 1326 \text{ см}^{-1}$ ), в случае, если диаметр кристалла алмаза равен  $\sim 1.3 \text{ нм}$ . Поэтому для моделирования был выбран нанокластер алмаза этого размера. Из литературы известно, что наиболее распространенная форма огранки нанокластера алмаза - плоскости  $\{111\}$  (наиболее часто встречающаяся в природе огранка алмаза). Как оказалось, такой нанокристалл содержит 175 атомов.

Далее оценивается температура разогрева и время излучательной релаксации. Расчет производился на примере наноалмазов в межзвездной среде, подвергаемых облучению ультрафиолетовыми фотонами. Использовалась следующая схема расчета [17].

- В рамках гармонического приближения оценивалась зависимость теплоемкости кластера алмаза, состоящего из 175 атомов ( $c_{v175}(T) \approx c_{p175}(T) = c_{175}(T)$ ). Учет конечного размера кластера проводился с помощью обрезания нижней частоты в интеграле. Однако, было показано, что для частицы, состоящей из 175 атомов, с помощью этого метода получается практически такая же зависимость теплоемкости  $c_{175}$  как и для случая простой перенормировки на количество атомов известной зависимости теплоемкости для массивного алмаза.
- С помощью интегрирования в пределах от минимально возможной температуры (2.7 К) до температуры  $T$  оценивалась энергия, которую может получить кластер.

- С помощью литературных данных для коэффициента экстинкции нанокластера алмаза объемом  $1 \text{ нм}^3$  оценивалась энергия, которую может проглотить кластер алмаза при воздействии фотонов УФ спектра, начиная от ширины запрещенной зоны алмаза ( $\hbar\omega_a \sim 5.56 \text{ эВ}$ ) до  $13.6 \text{ эВ}$  (граница оптической прозрачности Вселенной). Результат  $\langle \hbar\omega \rangle_a \approx 19 \text{ эВ}$ .
- Расчет и соответствующие геометрические построения на построенных зависимостях определяют для энергии  $19 \text{ эВ}$  температуру  $960 \text{ К}$ . Чтобы заработать более высокую температуру надо отказаться от условия равномерного освещения. Так, оценка показывает, чтобы кластер разогрелся до температуры  $1335^\circ \text{ К}$ , необходима  $\langle \hbar\omega \rangle_a = 26 \text{ эВ}$ .
- Расчет времени радиационного охлаждения. Для этого применяется закон Стефана-Больцмана

Из рисунка зависимости времени релаксации от температуры получилось, что время радиационной релаксации не превышает  $7.5 \text{ мс}$ . Поэтому эта величина выбиралась в качестве оценки верхней границы времени релаксации и, следовательно, общего времени процесса моделирования. Была сделана оценка времени релаксации снизу. Использовалось предположение о том, что за счет релаксации фононов энергия передается поверхности наночастицы, т.е. возбуждаются собственные частоты атомов углерода, совершающих колебания, нормальные плоскостям  $\{111\}$ . В качестве нижней границы времени релаксации выбирать время рассеяния фонона  $\tau$  поверхностью. Получено, что для кластера диаметром  $1.3 \text{ нм}$ , время релаксации равно  $100 \text{ фс}$ . Вторая оценка времени релаксации энергии, выполненная таким образом, и использовалась при моделировании, что позволило значительно уменьшить время моделирования.

## Третья глава

Третья глава посвящена численному моделированию процессов отжига наноалмаза размером 1.3 нм в диапазоне температур от 0 до 2000К, и процессу его трансформации в течение отжига, в частности, в спироиды [17]. С использованием методов компьютерной анимации и анализа динамики изменения межатомных расстояний с ростом температуры показано, что в диапазоне температур 2.7-500 К не претерпевает изменений исходно задаваемая в качестве начальных условий конфигурация атомов, соответствующая нанокластеру алмаза размером 1.3 нм и ограниченному плоскостями {111}.

При дальнейшем росте температуры ситуация изменяется. В процессе отжига с поверхности кристалла начинают испаряться атомы, что приводит к вращению атомов и драматическому изменению межатомных расстояний (с преобладанием  $sp^2$  фазы над  $sp^3$ ) и его топологии. Так, при температурах 1135 и 1400 К формируются спироиды. При более высоких температурах образуются топологически более сложные структуры.

Значения средней энергии (сумма потенциальной и кинетической энергии всех атомов, отнесенная к общему числу валентных электронов всех атомов) немногим больше энергии для фуллерена  $\tilde{N}_{60}$  ( $\sim -7.1$  eV), что свидетельствует в пользу устойчивости сформировавшихся структур, несмотря на дефекты. Однако, поскольку это значение для полученных спироидов остается несколько больше, чем для фуллерена ( $\sim -6.4$  eV), в работе были проведены дополнительные исследования устойчивости полученных кластеров.

Так, в работе [7] приведен результат оптимизации структуры программой PLATO. Кроме того, проводилось исследование устойчивости полученной при 1135К конфигурации атомов методами МД Кар-Парринелло.

Получено, что в результате исследования исходно задаваемая конфигурация атомов, характеризующая спироид, осталась практически неизменной при исследовании, что свидетельствует об ее устойчивости.

#### **Четвертая глава**

В четвертой главе проводится сравнение результатов численного и лабораторного экспериментов. Анализируется радиальное расположение атомов в спироиде, положение атомов в котором оптимизировано методом квантовой молекулярной динамики, как описано выше. С помощью секционирования спироида исследовалось распределение радиальное атомов в различных сечениях. Получена зависимость межвиткового расстояния от радиуса витка. С целью сравнения экспериментальных и расчетных данных (экспериментальные данные заимствованы из работы [1]) в работе предложен метод сравнения радиуса внутренних оболочек (витков спирали), нормированных на внешний радиус частицы, построенных как функция межслоевого расстояния. Получено, что экспериментальная зависимость межслоевых расстояний для слоистой частицы, полученной при  $700^{\circ}$  С, совпадает с расчетной зависимостью межвитковых расстояний [23, 24]. Следует заметить, что в работе [27] на экспериментальной кривой рентгеновской дифракции образцов отожженных наноалмазов присутствует слабый дифракционный пик с центром  $\sim 35^{\circ}$ . Ниже будет показано, что значение межслоевого расстояния, рассчитанное из угла  $35^{\circ}$ , соответствуют среднему значению межслоевого расстояния для слоистой частицы, полученной при  $700^{\circ}$  С в работе [1]. Эту частицу характеризует ярко выраженная зависимость межслоевого зазора от расстояния от ее центра. Поэтому пик  $35^{\circ}$  может служить экспериментальным доказательством существования слоистых наночастиц с переменным шагом между слоями [24].

Подобные частицы, совместно с гибридными формами, состоящими из фуллереновых оболочек, облегающих алмазное ядро, могут быть переходными между "идеальными" нанокластерами алмаза и сферическими (или сфероидальными) частицами. Такие "идеальные" частицы часто называются в зарубежной литературе углеродными луковицами (carbon onion, CO) из-за сходства внутреннего строения с луковицей.

В работе [25] обсуждается форма линии, соответствующая наиболее интенсивному дифракционному пику. Этот пик наблюдается в экспериментах по отжигу наноалмазов, проводимых в лабораторных условиях. Пик характеризуется ярко выраженной асимметрией, которая может быть связана с распределением межслоевых расстояний слоистых наноструктур. Эти структуры образуются в результате отжига наноалмаза.

Для анализа хода зависимости интенсивности дифракции от угла, применяется статистическая модель. Эта модель позволяет построить распределение межвитковых расстояний от расстояния от центра наноструктуры. Полученная зависимость ведет себя подобным образом аналогичной зависимости, полученной в работах [23], [24]. Однако, обращает внимание наличие больших межвитковых расстояний, по сравнению с данными работ [23], [24]. Проведенное исследование свидетельствует о многообразии спироидов, являющихся переходными формами между "идеальной" слоистой сферической частицей и плоским графеном.

## **Заключение**

В заключении сформулированы результаты и проводится их обсуждение.

Следует заметить, что на начало исследования в литературе не было данных о моделировании отжига наноалмаза, приводящего к формированию спироидов. Однако, примерно через год после публикации работы автора

диссертации [17] вышла публикация [36], в которой делаются подобные выводы, но не содержится ссылки на работу [17]. Результаты работы [36] подтверждают достоверность и значимость полученных в настоящей диссертационной работе данных и наш приоритет.

Сформулированы **выводы** ко всей работе.

В **Приложении** приводятся некоторые полезные программы, использовавшиеся при интерпретации данных.

В **заключении** сформулированы результаты и проводится их обсуждение.

# Глава 1. Литературный обзор и краткая характеристика методов моделирования и используемых программных продуктов

## 1.1. Литературный обзор

В работе [1] сообщается, что, при одновременном нагреве слоистой сферической углеродной наночастицы до  $700^{\circ}\text{C}$  и облучением электронами, ядра наночастиц могут быть преобразованы в алмаз, Рис.1, левая панель.

Как часто предполагается, межслоевой шаг в слоистых сферических наночастицах постоянен, т.е. не зависит от расстояния от центра (см. напр., [2]). Однако, в случае работы [1] в условиях одновременного облучения электронами с термическим нагревом, экспериментально наблюдается нелинейная зависимость межслоевого расстояния в зависимости от радиуса оболочки.

Из Рис. 1, правая панель, видно, что расстояние между слоями углерода уменьшается от 0.31 нм вблизи внешней оболочки (немного меньше, чем 0.34 нм, расстояние между слоями графита) до примерно 0.22 нм, в основном, указывая на значительное сжатие в направлении центра частицы (Рис.1, правая панель). Это сжатие обеспечивает достаточное давление, позволяющее алмазу зародиться внутри слоистой частицы. Частица в этом случае работает в качестве наноскопической ячейки. Из Рис.1, левая панель, видно, что внешняя оболочка частицы не замкнута, если проследить ход витка, то можно убедиться, что оболочка спирально закручена, однако авторы статьи обошли эту тему молчанием.

Из литературы известно, что процесс трансформации наноалмаза в слоистые сферические углеродные частицы происходит с уменьшением массовой плотности от плотности алмаза до плотности, примерно соответствующей плотности графита. Если взять плотность графита и алмаза равными  $\sim 2.2 \text{ г/см}^3$  и  $3.515 \text{ г/см}^3$ , соответственно, можно получить, взяв для родительского наноалмаза среднего диаметра 5 нм размер “потомка”,

равный 6 нм. Однако, сравнивая картины рентгеновской дифракции слоистых сферических углеродных частиц и наноалмазов, оказывается, что наиболее интенсивные пики уширены по-разному (см., напр. [2]). Пик для наноалмазов уширен меньше. Согласно уравнению Шеррера получается наоборот, порожденная трансформацией сферическая слоистая углеродная частица, будет обладать меньшим размером, поскольку средний радиус когерентного рентгеновского рассеяния, связанный с размером кристаллита, обратно пропорционален ширине контура рентгеновской дифракции, измеренной на половине высоты. Следовательно, механизм уширения, связанный со слоистыми сферическими углеродными частицами, не может быть интерпретирован как имеющий отношение только к размерному уширению. Следовательно, представляется вполне естественным приписать уширение пика вариации “параметра решетки”, т.е. вариации расстояний между соседними оболочками в раскручивающейся от периферии к центру слоистой сферической спиральной углеродной частице. Однако, вывод о спиральной закрученности внутренней структуры и ее типе (трехмерная спираль, раскручивающаяся от периферии к центру) не был сделан в литературе [2].

Как правило, авторы разнообразных работ концентрируют усилия на доказательствах возможности получения из алмаза идеальных структур, оболочки которых замкнуты.

Наиболее близко к возможности получения частиц со скрученной в спираль оболочкой при отжиге наноалмаза подошли авторы расчетных работ [3,4,5]. В работе [3] исследовалась графитизация наноалмазов диаметром 1.2-1.4 нм с использованием метода функционала плотности. Показано, что в процессе отжига наноалмаза образуется внешняя фуллереноподобная оболочка, охватывающая алмазное ядро (Рис.2). Также в работе высказана идея возможности "пришивания" алмазного ядра к внешней фуллереновой оболочке. Подобное "пришивание" вводит в структуру кластера асимметрию. В работе [4] применялся комбинированный метод молекулярной динамики и



сильной связи, где было обнаружено, что наноалмазы размера 1.4 нм в процессе отжига могут трансформироваться в тубулярные фуллереноподобные структуры. Этот процесс моделировался с помощью нагрева до 2500° К, что должно было бы вызвать с течением времени разрушение кластера, если бы не использовалось постепенное охлаждение. При нагреве верхние слои кластера частично отслаивались, формируя структуру, имевшую два "отверстия". В процессе охлаждения образовывалась частица, состоявшая из  $sp^2$  связанных атомов углерода. Важно, что в работе [5] подтверждена возможность образования трубчатых структур, содержащих дефекты во внешних оболочках. Эти дефекты, однако, по данным работы [5], имели склонность к самозалечиванию.

Таким образом, в результате анализа многочисленных литературных источников был сделан вывод о том, что на момент начала исследования отсутствовали данные о возможности трансформации нанокластеров алмаза в спиралевидные углеродные наночастицы с незамкнутой внешней оболочкой. Более того, факт наличия зависимости межслоевого расстояния от радиуса не получил объяснения. Этот вывод позволил сформулировать **цели** и поставить **задачи** исследования.

## **1.2 Краткое описание методов и используемых программных продуктов**

В этом параграфе кратко охарактеризованы методы расчета, использованные в диссертационной работе

Метод молекулярной динамики (МД) был выбран в качестве базового, поскольку способы, использующие квантовое описание объекта исследования, требуют значительных вычислительных затрат и использование специальных многопроцессорных компьютеров. Методы МД менее затратны по времени производимых вычислений, поскольку для их практического применения могут использоваться широко доступные персональные компьютеры. Кроме того, при относительной простоте,

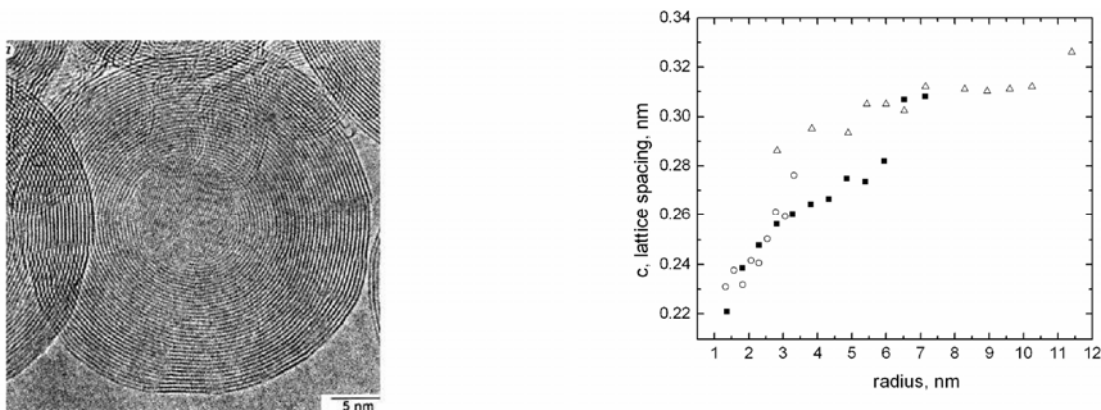


Рис 1. Слева: Изображение сферической частицы, выполненное с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Частица состоит из концентрических графитоподобных оболочек с ядром монокристаллического алмаза диаметром 10 нм. В области ядра можно различить следы плоскостей {111} решетки алмаза с шагом 0.206 нм. Частица была создана при облучении “графитовой субстанции” электронами при 730° С. Справа: расстояние между соседними оболочками для слоистой наночастицы, сформированной при различных температурах отжига, в зависимости от радиуса оболочки. Оболочечная частица 1 (заполненные прямоугольники) образовалась при 700° С и полностью графитизирована. Частица 2 (пустые кружки) имеет полое ядро диаметром 2.5 нм (сформирована при 400°Ñ). Частица 3 – пустые треугольники- имеет алмазного ядро 4.5 нм в диаметре (сформирована при 730° С). Рисунки заимствованы из работы [1].

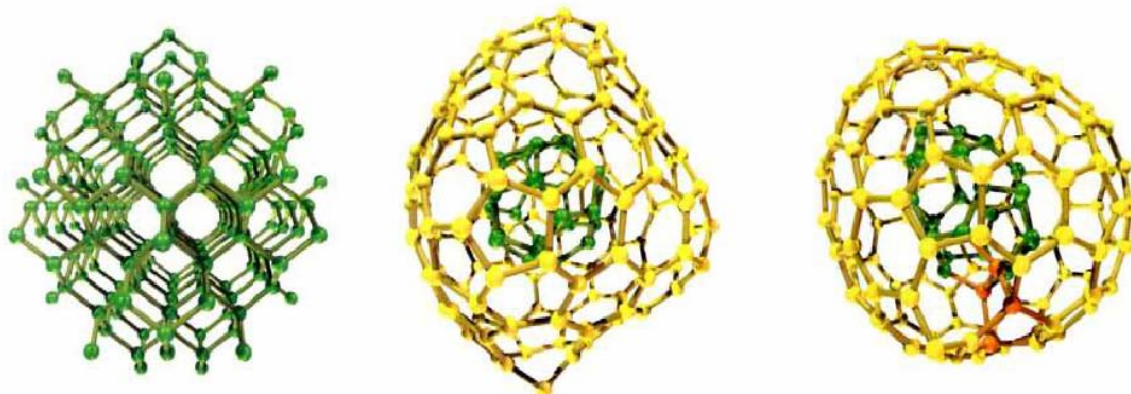


Рис. 2. Стабильность "сферических" частиц наноалмаза была изучена с помощью вычислительного эксперимента имитации отжига. Авторы работы [3] моделировали преобразование множества мелких частиц алмаза в концентрические фуллерены (двухоболочечные кластеры). На рисунке показан процесс изменения кластера  $C_{159}$ , приводящий к образованию частицы со связанными между собой двумя концентрическими оболочками. Атомы внутренней оболочки (алмазное ядро) показаны зеленым цветом, а атомы во внешней оболочке - желтым. Связи между атомами, принадлежащие внешней и внутренней оболочке, показаны оранжевым цветом. Цвет виден только в электронной версии документа. Рисунки заимствованы из работы [3].

методы МД позволяют получать адекватную информацию об объекте исследования.

Однако, учитывая сложившуюся практику решения задач, необходимо делать выборочную проверку результатов МД с использованием квантовых методов.

Суть метода классической МД состоит в следующем. Если все пары атомов, находящихся в кластере, содержащем  $N$  атомов, занумеровать индексами  $i$  и  $j$ , то на атом с индексом  $i$  и координатой  $r_i$ , находящийся в кластере, при его отклонении от положения равновесия, действует возвращающая сила  $F_i$ :  $F_i = -\nabla \sum_{j=1}^{N-1} U(r_{ij})$ . Здесь  $U(r_{ij})$  - потенциал взаимодействия между  $i$ -тым и  $j$ -тым атомами.

Под действием силы  $F_i$  атом массой  $m$  приобретёт ускорение  $\ddot{r}_i$ :  $F_i = m\ddot{r}_i$ . Символ  $\ddot{r}_i$  обозначает вторую производную по времени. В случае довольно малых отклонений от состояния равновесия  $\nabla \sum_{j=1}^{N-1} U(r_{ij}) = k(r_i)r_i$  полученное выражение  $m\ddot{r}_i + kr_i = 0$  представляет собой уравнение для гармонического осциллятора в случае отсутствия затухания,  $k$  - коэффициент жёсткости. Поскольку в реальных физических системах существуют потери, естественно ввести в полученное выражение затухание через время релаксации  $\tau$ .

Релаксацию можно связать, например, с излучением черного или серого тел или релаксацией, связанной с испусканием квантов инфракрасного (ИК) спектрального диапазона колеблющимися атомами. Хорошо известно, что релаксационная добавка в полученное уравнение имеет вид:  $\frac{m}{\tau}\dot{r}_i$ ; здесь  $\dot{r}_i$  - первая производная по времени, а уравнение движения имеет вид:

$$m \ddot{r}_i + \frac{m}{\tau} \dot{r}_i + \nabla \sum_{j=1}^{N-1} U(r_{ij}) r_i = 0 \quad (1.2.1)$$

Это выражения и использовалось при расчете. Видно, что для получения решения системы уравнений, написанных для каждого атома, входящего в кластер, достаточно просто применить прямую схему, такую, к которой сводится, например, метод Эйлера. Однако, в рамках диссертационной работы применялся метод Верле. К преимуществам алгоритма Верле по сравнению с методом Эйлера относят лучшую устойчивость и возможность накладывать на систему ограничения. Для моделирования использовались потенциалы взаимодействия Терсофа и Бреннера [6-8], использование которых привело к практически одинаковым результатам. Хотя оба потенциала взаимодействия давали похожие результаты, однако использование потенциала Терсофа позволяло получить решение намного быстрее, чем в случае потенциала Бреннера. Известно, что потенциалы записываются в виде суммы двух членов, первый из которых учитывает межатомное притяжение, а другой - отталкивание:

$$U_{ij}(r_{ij}) = U_{repulsive}(r_{ij}) + b_{ijk} U_{attractive}(r_{ij}),$$

здесь переменная  $b_{ijk}$  учитывает окружение атома и характеризует силу связи атома с окружением. Выбор потенциалов взаимодействия (Терсоф и Бреннер) обусловлен тем, что они хорошо зарекомендовали себя в решении различных задач, связанных с оптимизацией координат атомов углерода в твердых телах и кластерах. В качестве начальных условий выбирался фрагмент решетки алмаза, ограниченный плоскостями {111}. Температура задавалась с помощью

$$\text{придания атомам в кластере начальных скоростей таких, что } T = \frac{1}{3kN} \sum_{i=1}^N m \dot{r}_i^2.$$

Для расчетов методом МД в работе использовались программы, написанные на языке ФОРТРАН соавтором этой работы, Роджером Смитом из Университета г. Лафборо, Великобритания. Роджер Смит известен также своей монографией по молекулярной динамике [9]. В этой монографии автор

аккумулирует опыт работы с методом. Кроме того, программа расчета использовалась неоднократно для исследования углеродных систем, например при моделировании процесса неглубокой имплантации аморфного углерода [10].

Имеющийся пакет программ МД функционирует в режиме прямого доступа в локальной сети на компьютерах Университета г. Лафборо (Великобритания). Поэтому для удобства эти программы были адаптированы автором под персональный компьютер, работающий под управлением операционной системы Windows, где программы, после необходимых тестов, и применялись для получения результатов на рабочем компьютере автора диссертации.

После проведения расчетов методом классической молекулярной динамики (описаны ниже) были получены конфигурации атомов углерода, обладающие минимальной суммой потенциальной и кинетической энергии.

Координаты использовались для дальнейшей оптимизации положения атомов квантовым методом. С этой целью использовалась программа PLATO (**P**ackage for **L**inear-combination of **A**Tomical **O**rbital), разработанная Стивеном Кенни (Университет Лафборо) и Эндрю Хорсфилдом. Название программы происходит из-за метода выбора в качестве базисного набора рассчитанных атомных орбиталей для конструирования волновых функций электронов. Алгоритм программы PLATO основан на использовании короткодействующих атомных орбиталей в методе функционала плотности (DFT: density functional theory). Орбитали рассчитываются с учетом ограничения атомов сферами, затем они сглаживаются таким образом, чтобы их первая и вторая производная равнялись нулю на границе. Такой подход позволил авторам сконструировать весьма эффективный базисный набор для работы с большими системами методом DFT. Программа позволяет работать в рамках двух наиболее широко распространенных приближений, т.е. как в рамках приближения локальной плотности (the local-density approximation),

так и с использованием аппроксимации обобщенного градиента (the generalized gradient approximation).

Особенности работы PLATO приведены в Википедии и ряде оригинальных работ [11,12,13,14,15].

Программа PLATO успешно применялась для описания взаимодействия кластера C<sub>60</sub> с поверхностью (100) кремния и в целом ряде других случаев. Исходный код программы PLATO написан на языке C. Программа может быть использована как для оптимизации положения атомов в кластерах, так и систем с трансляционной симметрией (кристаллов): с использованием периодических граничных условий.

В рассмотренном в диссертации случае PLATO использовала комбинацию метода сопряженных градиентов и метод оптимизации, называемый минимизацией переменной метрики. При реализации метода происходит движение атомов в сторону локального минимума энергии с использованием алгоритма локальной оптимизации. Другими словами, в рассмотренном в диссертации случае PLATO нашло новое положение атомов, обеспечивающее минимум энергии для конфигурации атомов, наиболее близкого заданному во входном файле. Расчет проводился на территории России с использованием компьютерных возможностей Университета г. Лафборо (Великобритания) с использованием ssh протокола удаленного доступа.

Кроме того, для улучшения достоверности полученных результатов в диссертационной работе применялся метод молекулярной динамики Кар-Паринелло (Car-Parrinello) [15]. Этот метод некоторые авторы относят к методам “*ab initio*”; он представляет собой обобщение метода молекулярной динамики. В этом методе, так же как и в методе классической МД, применяются законы движения Ньютона, с действующими на частицы силами, определенными теоремой Хеллмана –Фейнмана (Hellman-Feynman theorem) [15]. Время релаксации задаётся, как и в методе классической МД, с помощью оценки.

С целью расчета использовалась программа `srtd`, сайт которой есть в Интернете [16].

Расчет проводился на территории России с использованием компьютерных возможностей Института теоретического материаловедения г. Страсбург (Франция) с использованием протокола удаленного доступа.



## **Глава 2. ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Здесь выполнена оценка параметров, необходимых для моделирования, таких как минимальный размер наночастицы алмаза, диапазон температур, до которых может разогреться частица в вакууме при облучении квантами ультрафиолетового спектрального диапазона, а также время радиационного охлаждения частицы в исходное состояние. Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работе [17].

### **2.1. Определение размера нанокристалла алмаза с помощью анализа рамановского спектра**

С этой целью использовалось вещество досолнечного метеорита, т.е. такого метеорита, который сформировался до Солнечной системы. Использовались литературные данные по комбинационному рассеянию света и данные электронной микроскопии высокого разрешения, с помощью которых был охарактеризован метеорит Борискино (Оренбургская область, 1930 год, масса 1342 г, согласно опубликованным данным Метеоритного бюллетеня [18]). Согласно литературным данным по анализу метеоритной субстанции с помощью электронной микроскопии установлено, что в ней присутствуют нанокристаллы алмаза размером 1.4—5.3 нм [19]. В диссертационной работе исследовался спектр комбинационного рассеяния, приведенный на Рис.3 [20]. Он представляет собой полосу, узкую в центре (спектральное положение  $1330 \text{ см}^{-1}$ : линия отмечена стрелкой и буквой “А” на рисунке), и расширяющуюся у основания (область “плеча”, показанного стрелкой и буквой “В” на Рис.3). Положение узкой линии в спектре совпадает с известными из литературы данными по комбинационному рассеянию света массивного алмаза, равному  $1332 \text{ см}^{-1}$ .

Как показывает анализ, проведенный в работе [21], при уменьшении диаметра кристалла алмаза до размера менее 4 нм, максимум полосы комбинационного рассеяния смещается в область меньших значений обратных длин волн. Таким образом, расширение линии книзу может быть связано с вкладом в суммарную картину комбинационного рассеяния нанокристаллов алмаза размера менее 4 нм. Для анализа кривой в диссертации применяется известный метод, учитывающий заключение (конфайнмент) фононов в нанокристалле алмаза. В этом случае интенсивность комбинационного рассеяния описывается выражением вида:

$$I(\omega) \approx \int_0^1 \frac{\exp(-\frac{q^2 L^2}{4}) 4\pi q^2 dq}{(\omega - \omega(q))^2 + (\frac{w}{2})^2} \quad (2.1.1.)$$

Здесь  $I(\omega)$  интенсивность рассеяния света от энергии фонона ( $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$  - обратная длина волны (волновое число));  $q$  - волновой вектор фонона,  $\omega(q)$  - дисперсия фононов, участвующих во взаимодействии с фотонами (представлен в единицах  $\frac{2\pi}{a_c}$ , а размер кристаллита  $L$  представлен в единицах  $a_c$ ;  $a_c=3.567$  А.),  $w$  - подгоночный параметр, соответствующий ширине контура спектральной линии. Физический смысл параметров, входящих в выражение, подробно обсуждается в работах [17,2]. Эта модель использовалась ранее авторами работы [17] для анализа размера наноалмазов в лабораторном эксперименте: хорошее количественное согласие между модельными данными, данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции достигнуто авторами этой работы.

На Рис.4, совместно с экспериментальными данными (пустые квадраты) представлены результаты расчета, выполненные с помощью приведенного выражения (2.1.1). Параметры расчета подробно обсуждаются в работах [17,2]. Дисперсия фононов  $\omega(q)$ , использованная при расчете [17],

не сильно отличается от аналогичной зависимости, приведенной в работе [2]. Из-за искажений решетки в нанокристаллах алмаза малых размеров, использовалось значение параметра  $w \approx 20 \text{ см}^{-1}$ , что несколько превышает значение этого параметра, использовавшегося в работе [2]. На Рис.5 приведена зависимость максимума расчетного выражения (2.1.1) от размера нанокластера алмаза. Видно, что области, в которой на экспериментальной кривой находится полка,  $\sim 1326 \text{ см}^{-1}$  соответствует расчетная кривая с размером нанокластера 1.3 нм. Поэтому для моделирования был выбран нанокластер алмаза этого размера. Из литературы известно, что наиболее распространенная форма огранки нанокластера алмаза - плоскости  $\{111\}$ . Как показывает оценка, такой нанокристалл содержит 175 атомов углерода. Кроме того, вывод о том, что в Борискинском метеорите присутствуют нанокристаллы алмаза размером 1.3-1.4 нм подтверждается другими экспериментальными данными [19]. Таким образом, в качестве объекта для отжига может выступать нанокластер алмаза, размером 1.3 нм, ограненный плоскостями  $\{111\}$ . Поэтому был выбран кластер этого размера, а не размера 1.4 нм, поскольку отжиг кластера размера 1.4 нм уже исследовался другими группами (см. литературный обзор, приведенный выше).

## **2.2. Разогрев наноалмаза в вакууме при поглощении фотонов ультрафиолетового спектрального диапазона: оценка температуры**

Здесь оценивается температура разогрева и время излучательной релаксации нанокристалла алмаза в исходное состояние. Расчет производится на примере наноалмазов, присутствующих в межзвездной среде, при их облучении ультрафиолетовыми фотонами. Известно, что люминесценция в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра запрещена правилами отбора для “бездефектного” массивного нелегированного алмаза [17]. Известно также, что в нелегированных наноразмерных алмазах люминесценция не наблюдается в лабораторном

эксперименте. Поэтому можно считать, что энергия ультрафиолетового кванта при его поглощении nanoалмазом перейдет в тепло. Поэтому в первом приближении для оценки теплового эффекта можно применить следующую схему расчета [17].

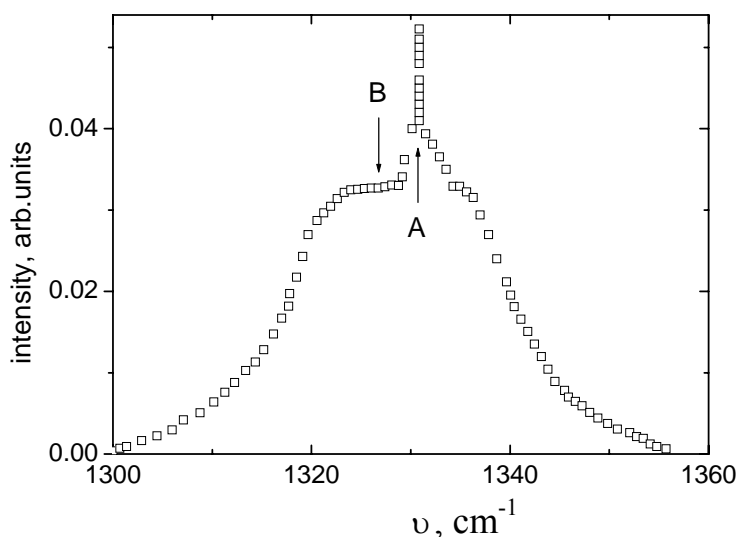


Рис.3. Пустые квадраты - спектр комбинационного рассеяния алмазной субстанции, выделенной из метеорита (Борискино). Спектр увеличен в области, в которой проявляется комбинационное рассеяние алмаза. Стрелками показаны особенности: буквой “А” помечена полоса комбинационного рассеяния алмазами размера, более 4 нм. “Плечо”, помеченное буквой “В”, соответствует полосе комбинационного рассеяния nanoалмазами, размера менее 4 нм.

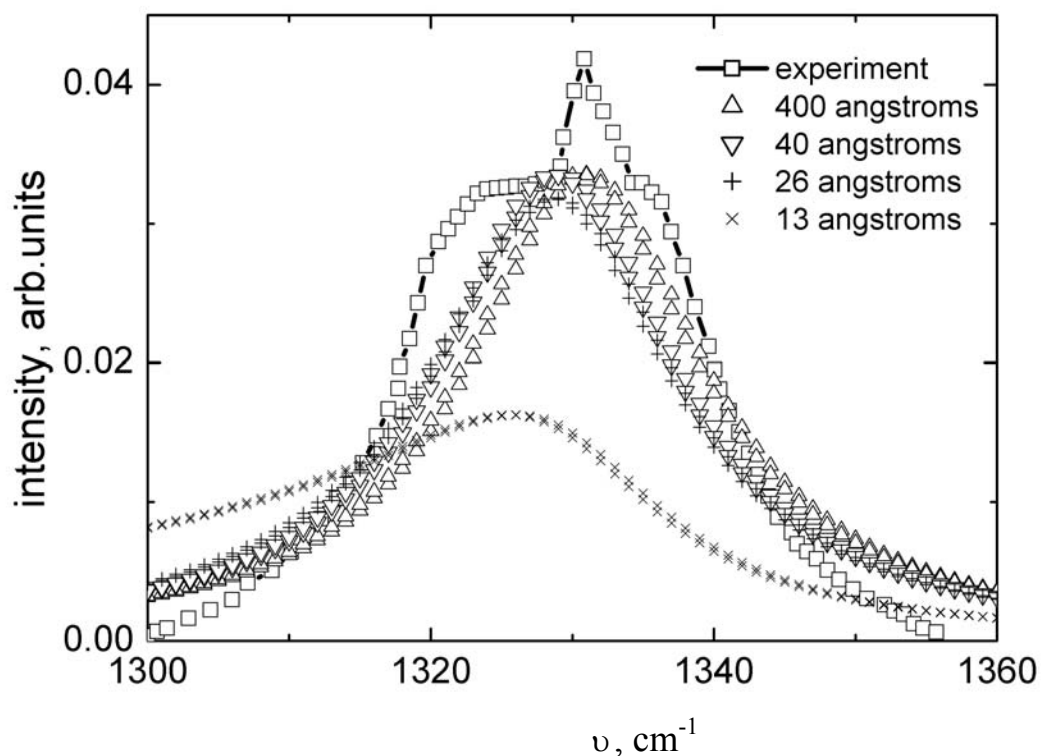


Рис.4. Пустые квадраты – фрагмент спектра комбинационного рассеяния алмазной субстанции, выделенной из метеорита (Борискино). Спектр увеличен в области, в которой проявляется комбинационное рассеяние алмаза. Здесь же с помощью косых и прямых крестов, а также треугольников, приведены и спектры, рассчитанные при помощи выражения (2.1.1) для нанокластеров алмаза различных диаметров, таких, как это показано на рисунке.

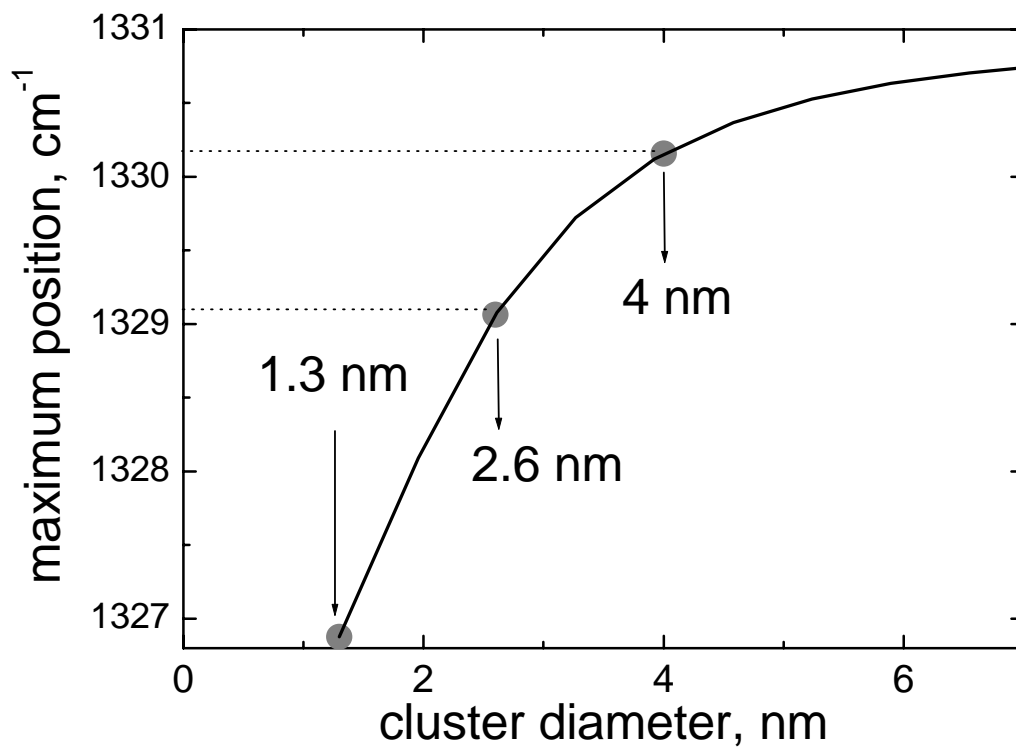


Рис.5. Зависимость положения максимумов расчетных зависимостей, представленных на Рис.4, в зависимости от диаметра нанодиама.

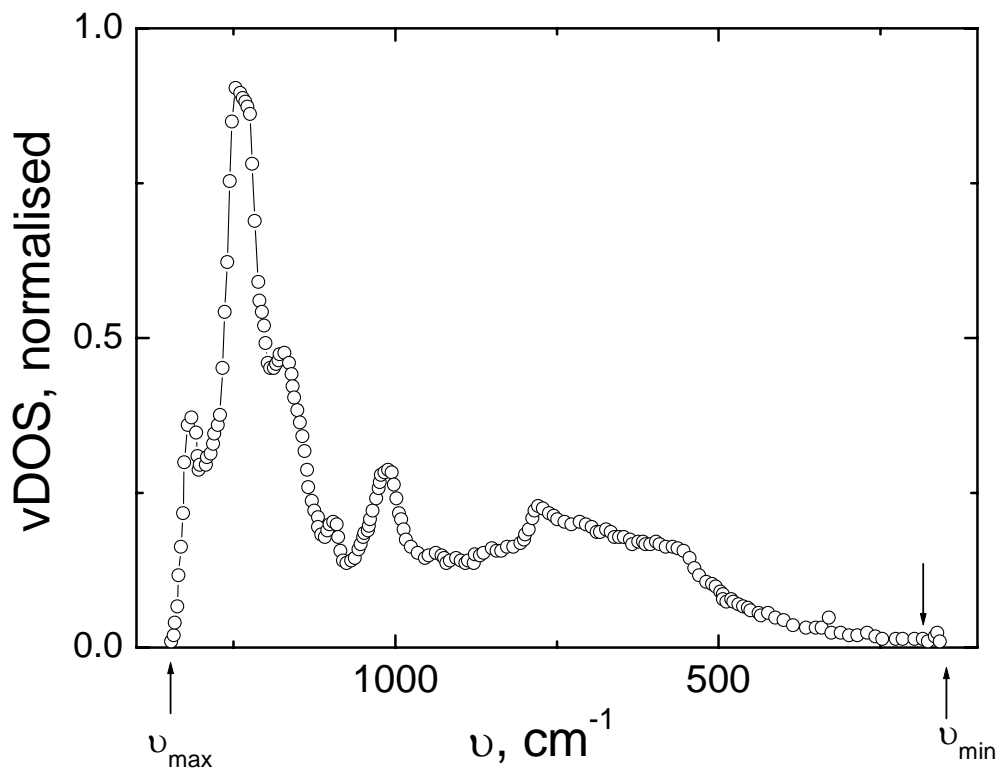


Рис.6. Общий вид функции колебательной плотности состояний в объемном алмазе. Нормировка функции обсуждается в работе [21] и ссылках в ней.

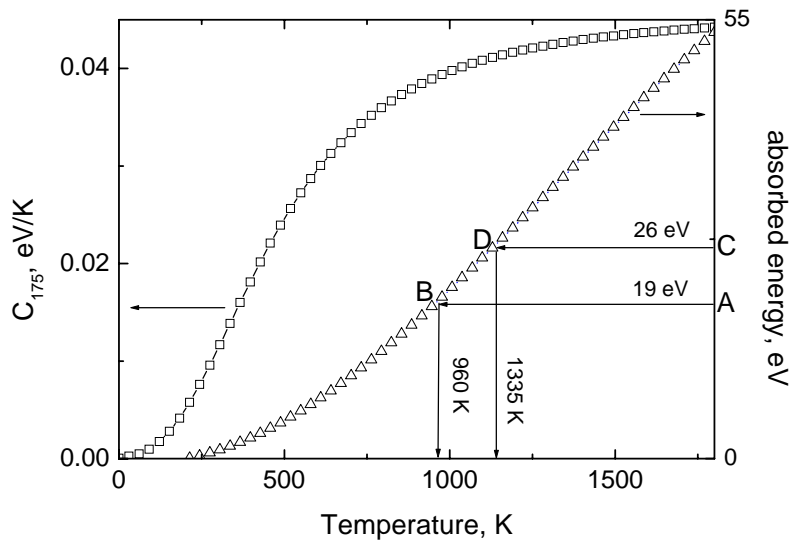


Рис.7. Левая ось ординат- соответствует кривой, показанной пустыми квадратами, и представляет теплоемкость рассчитанную в гармоническом приближении для наноалмаза, содержащего 175 атомов, от температуры (выражение (2.2.2)). Правая ось ординат- соответствует кривой, показанной пустыми треугольниками для зависимости энергии, которую способен поглотить наноалмаз, содержащий 175 атомов, при разогреве от температуры  $2.7^\circ$  К до температуры  $T$  ( $0 < T < 1800$  К) (расчет при помощи выражения (2.2.3)).



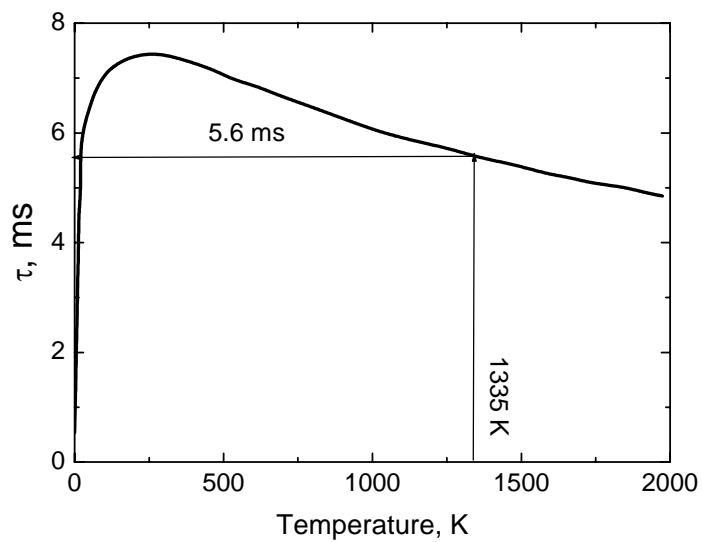


Рис.8. Рассчитанная зависимость радиационного времени охлаждения нанокластера от начальной температуры алмаза, содержащего 175 атомов углерода (использовалось выражение (2.3.2)).

- В рамках гармонического приближения оценивалась зависимость теплоемкости кластера алмаза, состоящего из 175 атомов ( $c_{v175}(T) \approx c_{p175}(T) = c_{175}(T)$ ).
- В расчете пренебрегали разницей между теплоемкостью, измеренной при постоянном давлении и при постоянной температуре: разница между ними оказывается несущественной при использовании оценочных расчетов, подобных расчету, выполненному в этой работе [17]. Известно, что теплоемкость при постоянном объеме можно оценить в гармоническом приближении, используя плотность колебательных состояний  $g(\nu)$  [17]. Зависимость молярной теплоемкости  $C(T)$  можно оценить как интеграл от произведения  $g(\nu)$  на весовой множитель  $W(\nu/\tilde{T})$ :

$$W(\nu/\tilde{T}) = \left(\nu/\tilde{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\nu}{\tilde{T}}\right) / \left(\exp\left(\frac{\nu}{\tilde{T}}\right) - 1\right)^2 \quad (2.2.1)$$

так что:

$$C(\tilde{T}) = rN_A k_B \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} g(\nu) W\left(\frac{\nu}{\tilde{T}}\right) d\nu \quad (2.2.2)$$

$r$  - число степеней свободы в элементарной ячейке,  $N_A$  - число Авогадро,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\tilde{T}$  - температура, измеренная в единицах  $\nu$ ;  $\nu_{\min}$ ,  $\nu_{\max}$  - низкочастотная и высокочастотная отсечки функции  $g(\nu)$ .  
Ход зависимости функции  $g(\nu)$  показан на Рис.6 пустыми кружками. Абсолютные значения для  $r$  и  $g(\nu)$  брались из работы [21] и ссылок из работы [21]. Результат расчета теплоемкости  $C_{175}(T)$  для кристалла, содержащего 175 атомов углерода, приведен на Рис.7 пустыми квадратами, левая ось ординат.

Следует заметить, что в работе [17] при аналогичном расчете принимались во внимание изменения пределов интегрирования выражения (2.2.2) вследствие размерного квантования энергии фононов в кластере, однако результаты расчета для кластера алмаза, содержащего 175 атомов, приведенные здесь Рис.7, практически не отличаются от результатов, приведенных в работе [17].

Далее, с помощью интегрирования в пределах от минимально возможной температуры (2.7 К, температура реликтового излучения) до температуры  $T$  оценивалась энергия, которую способен принять наноалмаз, поглотивший фотон энергией  $\hbar\omega_a$ :

$$\hbar\omega_a = \int_{2.7}^T c_{175}(T)dT \quad (2.2.3)$$

Результат расчета по формуле (2.2.3) показан на Рис.17 незаполненными треугольниками, правая ось ординат.

- Оценивалась средняя энергия, которую может проглотить кластер алмаза при воздействии на него фотонов УФ спектра, в диапазоне энергий, начиная от ширины запрещенной зоны алмаза ( $\hbar\omega_d \sim 5.56$  эВ) до 13.6 эВ (граница оптической прозрачности Вселенной):

$$\langle \hbar\omega \rangle_a = \frac{1}{\hbar\omega_u - \hbar\omega_d} \int_{\hbar\omega_d}^{\hbar\omega_u} N_{\hbar\omega} \hbar\omega k(\hbar\omega) d\hbar\omega \quad (2.2.4)$$

Здесь  $N_{\hbar\omega}$  число фотонов с энергией  $\hbar\omega$ , которое может поглотить кластер: считалось  $N_{\hbar\omega} = 1$  равной единице (условие равномерного освещения);  $k(\hbar\omega)$  - коэффициент оптической экстинкции алмазного кластера. Ход зависимости  $k(\hbar\omega)$  оценивался с помощью литературных данных для коэффициента оптической экстинкции нанокластера алмаза объемом  $\sim 1$  нм<sup>3</sup> [22].

Результат расчета с помощью выражения (2.2.4) дает значение  $\langle \hbar\omega \rangle_a \approx 19$  эВ.

- Используем полученную выше оценку  $\langle \hbar\omega \rangle_a \approx 19$  эВ для определения температуры, до которой нагреется кластер алмаза, состоящий из 175 атомов углерода. Запишем уравнение  $\hbar\omega_a = \langle \hbar\omega \rangle_a$ . Выберем значение этой энергии на правой оси ординат, Рис.7, как реперное (точка “А” на рисунке). Пересечение перпендикуляра, восстановленного из точки “А” к правой оси ординат, с расчетной кривой, показанной пустыми треугольниками, дает реперную точку “В”. Точка пересечения другого перпендикуляра, проведенного из реперной точки “В” к оси температур, определяет искомую температуру.
- Из рисунка видно, что энергии 19 эВ соответствует температура 960 К. Чтобы достичь более высокой температуры надо отказаться от условия равномерного освещения. Так, чтобы кластер разогрелся до температуры 1335° К, необходима энергия  $\langle \hbar\omega \rangle_a = 26$  эВ (для оценки температуры используются реперные точки “С” и “D” на Рис.7). Т.е. для нагрева нанокластера алмаза до температуры порядка 1300 К кластер должен одновременно поглотить более одного фотона длин волн рассматриваемого диапазона спектра. Это условие может быть реализовано в условиях лабораторного эксперимента.

### 2.3. Оценка времен релаксации разогретого нанокристалла алмаза в исходное состояние

Для расчета времени радиационного охлаждения применяется закон Стефана-Больцмана:

$$\frac{dE}{d\tau} = Q(T_{hot}^4 - T_a^4) \quad (2.3.1)$$

здесь  $\tau$  - время,  $Q = A\sigma\varepsilon$ :  $\varepsilon$  - коэффициент серости (для простоты принимался равным единице),  $\sigma$  - постоянная Стефана-Больцмана,  $A$  - площадь поверхности частицы,  $T_{hot}$  - температура нагретой частицы,  $T_a$  -

температура окружающей среды (в расчетах принималась приблизительно равной температуре реликтового микроволнового излучения, 2.7 К). Левая часть выражения записывалась в виде:  $\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dt}$ , если учесть, что  $\frac{dE}{dT} = c_{175}$  есть теплоемкость кластера, то после преобразования получаем выражение для времени излучательной релаксации:

$$\tau = \int_{2.7}^{T_{hot}} \frac{c_{175}(T)}{Q(T^4 - T_a^4)} dT \quad (2.3.2)$$

На Рис.8 показана расчетная зависимость времени релаксации от температуры, до которой нагревается частица. Видно, что время радиационной релаксации не превышает 5.6 мс в случае, если алмазный нанокластер нагревается до температуры 1335 К. Поэтому величина радиационного времени релаксации выбиралась в качестве оценки верхней границы времени, характеризующего общее время процесса моделирования отжига.

Была сделана оценка времени релаксации снизу. В качестве нижней границы времени релаксации выбирать время рассеяния фонона  $\tau$  поверхностью:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{s}{r} \quad (2.3.3)$$

( $2r \leq L_{\infty}$ ) здесь  $r$  - радиус кластера,  $s \approx 1.310^4$  м/сек - средняя скорость звука в алмазе,  $L_{\infty} \approx 55$  нм - средняя длина свободного пробега фонона в объемном алмазе [17]. Для кластера диаметром 1.3 нм, время релаксации равно 100 фс. Эта оценка времени релаксации энергии, выполненная с использованием выражения (2.3.2) дает более быстрое затухание по сравнению с радиационным механизмом релаксации, поэтому она и использовалась при моделировании с целью уменьшения вычислительных затрат. Это обстоятельство позволило проводить расчет методом классической

молекулярной динамики на настольном компьютере в разумное время, исчисляемое сутками.

## **Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТЖИГА НАНОАЛМАЗА**

В этой главе приведены результаты, опубликованные в работе [17], где исследование отжига проводилось методом классической молекулярной динамики, а также в работах [23,24,25], где приведены исследования устойчивости

### **3.1.1. Задание начальных условий.**

Как уже отмечалось выше, сущность метода молекулярной динамики сводится к следующему: для каждого атома записывается линейное дифференциальное уравнение второго порядка в соответствии со вторым законом Ньютона и "включается" время (см. выше, в Главе 1). Динамика системы прослеживается с помощью решения уравнений движения для каждого атома для каждого последующего временного шага.

Как отмечалось в Главе 2, в качестве начальных значений выбирались координаты атомов, заполняющие фрагмент решетки алмаза определенного размера, ограниченный плоскостями  $\{111\}$ . Такая форма кристалла характерна для большинства встречающихся в природе алмазов. В рассмотренном в работе случае размер нанокластера 1.3 нм (175 атомов) (Рис.9). Рассматривался нанокристалл, находящийся в свободном пространстве (вакууме).

Начальные скорости атомов задаются с помощью случайного генератора чисел и имеют некоторое распределение (Больцмана), соответствующее выбранной температуре. Средняя скорость атомов  $\langle \frac{dx}{dt} \rangle$  вводится в соответствии с температурой  $T$ , до которой нагрет кластер:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{m}{2} \langle \frac{dx}{dt} \rangle^2 \quad (3.1.1.1.)$$

Температура разогрева варьировалась в диапазоне температур от 2.7 до 2000К, в соответствии с исследованием, проведенным в Главе 2.

Время процесса моделирования, как отмечалось выше, не превышает величину единиц миллисекунд, а время релаксации, составляло величину порядка сотни фемтосекунд.

Решая систему дифференциальных уравнений, приведенную в Главе 1, получаем координаты атомов в каждый конкретный момент времени, т.е. набор кадров. Последний по времени кадр соответствует решению системы дифференциальных уравнений, а все предыдущие характеризуют изменения координат атомов в кластере в процессе решения.

Исследовалась модификация формы алмазного нанокластера и динамика изменений межатомных расстояний, происходящая в процессе отжига. Количество численных экспериментов для каждого случая составляло десятки повторов вычислений для каждой температуры.

В качестве метода исследования применялась компьютерная анимация. Отдельные кадры представляли собой файлы, содержащие геометрические координаты атомов на каждом шаге интегрирования по времени. Затем кадры воспроизводилась, друг за другом, что позволило отследить динамику изменений структуры кластеров с течением времени, средствами компьютерной анимации.

### **3.1.2. Результаты моделирования отжига наноалмазов при различных температурах: зависимость формы и внутренней структуры кластера от температуры**

Исследование выявило, что структура кластера либо оставалась неизменной (при низких температурах), либо претерпевала существенные изменения с увеличением температуры.

В некоторых случаях, в процессе отжига отдельные атомы углерода покидали поверхность под определенным углом к ней, и переданный момент количества движения оказывался достаточным для придания вращения кластеру. Этот процесс неоднократно наблюдался на компьютерных мультфильмах.

Оказалось, что структура кластеров, поверхность которых покидали атомы в процессе отжига, претерпевала наиболее драматические изменения и, в ряде случаев, выявлялась закрученность незамкнутых их внутренних оболочек. Внешняя оболочка таких кластеров оказывалась не полностью замкнутой.

Эти выводы можно подтвердить исследованием изображений кластеров, для координат атомов после завершения сходимости процесса решения дифференциальных уравнений. Так, рассматривая изображение, соответствующее координатам достигнутого решения, можно судить об изменениях формы кластера и длин связей (аллотропный состав). Так, в ходе исследования оказалось, что при низких температурах отжига (от температуры 2.7 К до температуры несколько сотен градусов К), структура кластера оставалась похожей на начальную конфигурацию атомов, представленную на (Рис.9).

На Рис.10 и Рис.11 представлен результат отжига нанокластера алмаза размером 1.3 нм, при температуре 1135 К. Внешний вид кластера качественно напоминает раковину моллюска. На Рис.10 и Рис.11 видны "вход" в раковину и внутренняя завернутая структура. Естественно назвать



такой кластер спироидом. Вид спироида, полученного отжиге наноалмаза при температуре 1400 К показан на (Рис.12) .

С ростом температуры более 1400 К отжиг наноалмаза приводит к образованию более сложных топологических конфигураций (Рис.13).

Итак, образование спиральных углеродных наночастиц с незамкнутой внешней оболочкой (спироидов) надежно воспроизводится в значительной по объему серии численных экспериментов по моделированию отжига наноалмазов в вакууме.

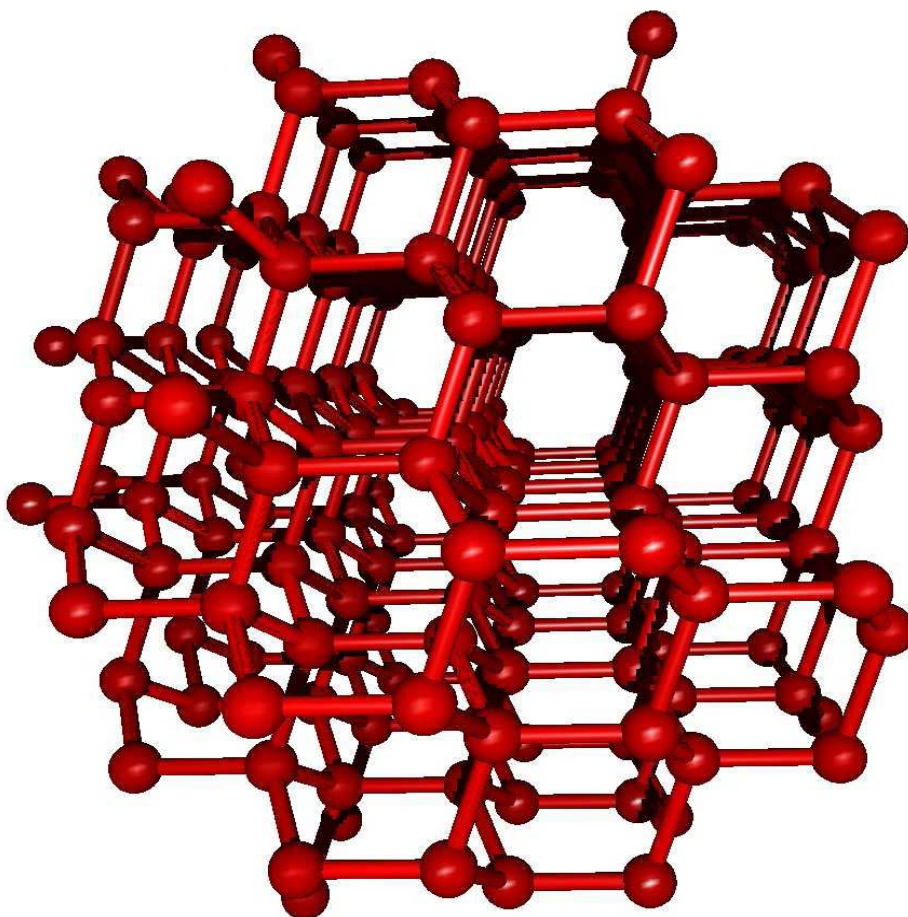


Рис.9 Начальная конфигурация атомов кластера, соответствующая огранке по плоскостям  $\{111\}$ . Характеристическая энергия  $E_c = -6.4$  эВ.

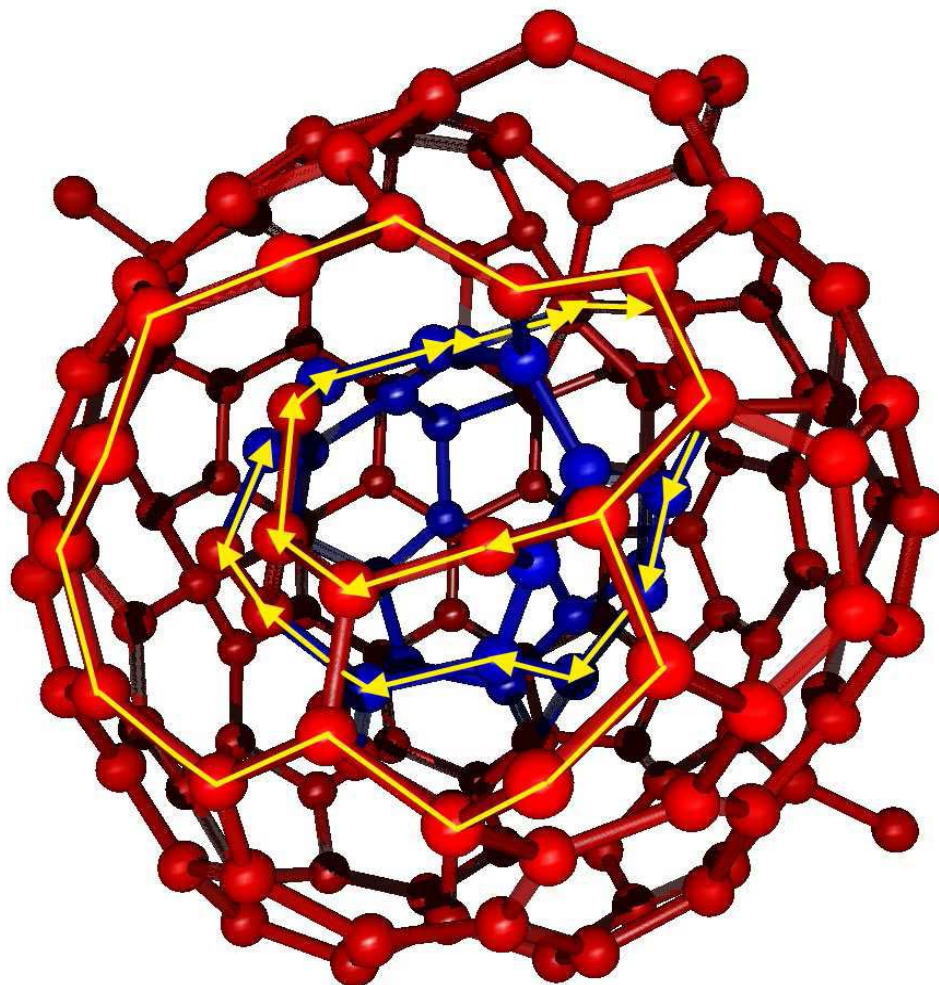


Рис.10. Спиральная углеродная наночастица, полученная в результате отжига  
наноалмаза размером 1.3 нм при 1135 К. Диаметр кластера после отжига 1.4  
нм. Здесь  $E_c = -6.7$  эВ.

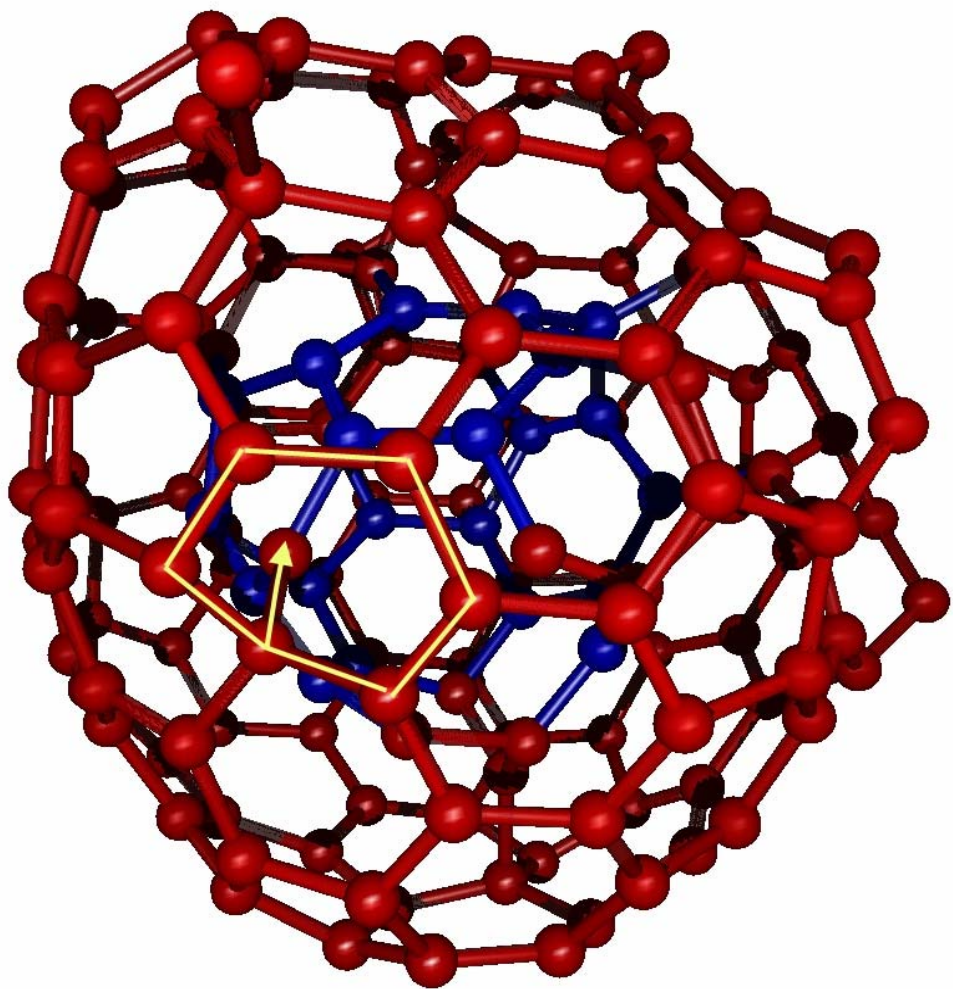


Рис.11. Вид кластера, представленного на рис. 10, с обратной стороны. Заметен «вход» в наночастицу с тыльной стороны. Синим цветом обозначен внутренний слой атомов.

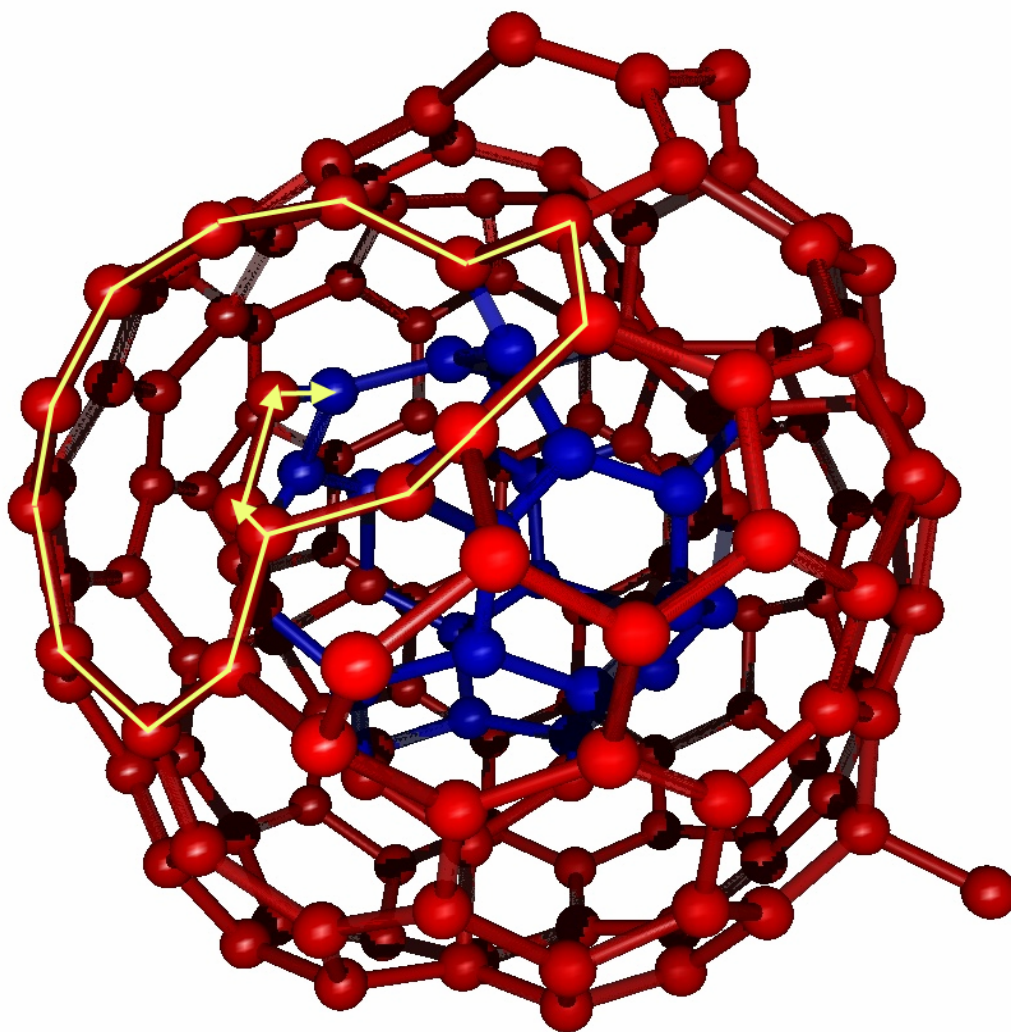


Рис.12. Спиرويد, полученный в результате отжига наноалмаза размером 1.3 нм при 1400 К. Здесь  $E_c = -6.7$  эВ.

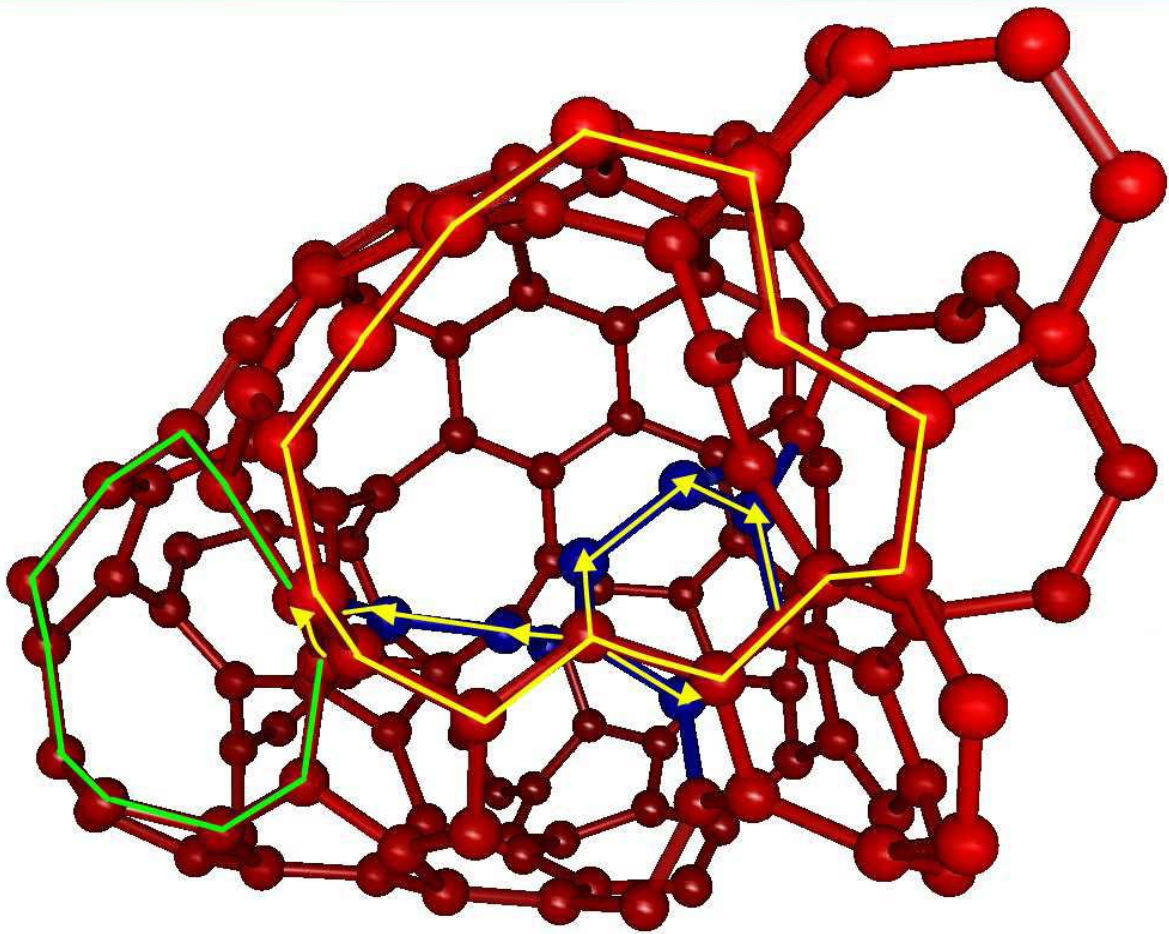


Рис.13. Результат отжига нанодиама при температуре 1600 К. Диаметр кластера около 1.4 нм. Синим цветом обозначены внутренние атомы. Здесь  $E_c = -6.6$  эВ.

### **3.1.3. Динамика изменения аллотропного состава нанокластеров в зависимости от температуры**

Аллотропный состав кластера при изменении условий отжига контролировался диаграммой межатомных расстояний, для разных температур. Соответствующие гистограммы межатомных расстояний приведены на следующих двух рисунках. На Рис.14 показаны две гистограммы для температур отжига 4.2 и 500К. На Рис.15 показана гистограмма для 1135 К. Рис.14 иллюстрирует наблюдение, отмеченное в предыдущем параграфе о том, что в диапазоне температур 4.2 -- 500К отжиг не приводит к существенному искажению изначально задаваемого расположения атомов в кластере (до отжига).

Анализ особенностей Рис.15 свидетельствует о появлении довольно широкого пика в области межатомных длин связей, характерных для  $sp^2$ -гибридизации атомов. Об этом свидетельствует участок гистограммы, выделенный толстой сплошной линией, представляющей собой Гауссово распределение. Это свидетельствует о переходе алмазной фазы в графитоподобную.

Можно сделать вывод о том, при температурах порядка 1140 К в наноразмерном кластере размера 1.3 нм происходит переход из  $sp^3$  фазы в  $sp^2$ . Как следует из предыдущего параграфа, этот переход сопровождается значительным изменением в расположении атомов внутри кластера.

### **3.2. Исследование устойчивости спиральных наночастиц**

Для характеристики устойчивости полученных конфигураций атомов естественно рассчитать сумму потенциальной и кинетической энергии, отнесенную к общему количеству валентных электронов в атомах углерода, образующих кластер, для каждого кластера. Далее, можно сравнить

получающиеся значения с литературными данными для известных кластеров углерода, устойчивость которых доказана.

Эта нормированная сумма потенциальной и кинетической энергии,  $E_c$ , приведена в подписях Рис.9-13. Сравнение это энергии с известными литературными данными для фуллеренов показывает, что оценки  $E_c$  для спиральных структур оказываются несколько выше, чем для фуллерена  $C_{60}$ . Так, для спироидов, полученных в этой работе  $E_c \approx -6.7$  eV, а для фуллерена  $C_{60}$  значение  $E_c$  достигает  $-7.1$  eV [26]. Поэтому в этой работе была продолжено исследование устойчивости полученных спироидов методом функционала плотности (пакет программ PLATO) и молекулярной динамики Кар-Парринелло (пакет программ cpmD).

Результат оптимизации, выполненный программой PLATO, представлен на Рис.17. Обнаружено, что после достижения сходимости процесса геометрической оптимизации программой PLATO, не было обнаружено существенных изменений топологии кластера по сравнению исходной структурой, изображенной на Рис.10 и Рис.11.

Проверка координатной устойчивости наночастицы, полученной при отжиге наноалмаза при температуре 1135 К, полученной в параграфе 3.1.2., была произведена так же в рамках метода Кар- Парринелло.

Для реализации этого метода вначале проводится расчет численных волновых функций всех атомов, составляющих наночастицу. Вторым шагом при оптимизации структуры стало применение термостата Нозе в диапазоне температур от 100 до 600 К на протяжении 2 пикосекунд, на что система не отреагировала принципиальными изменениями своей структуры. Результат оптимизации показан на Рис.17.

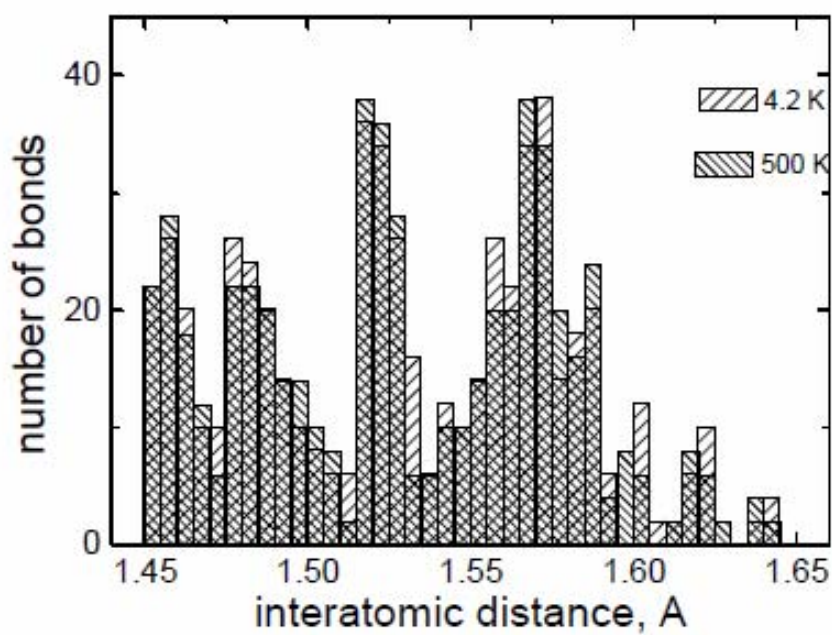


Рис.14. Диаграмма межатомных расстояний, полученная для кластера, отожденного при двух различных температурах 4.2К и 500К, соответственно.



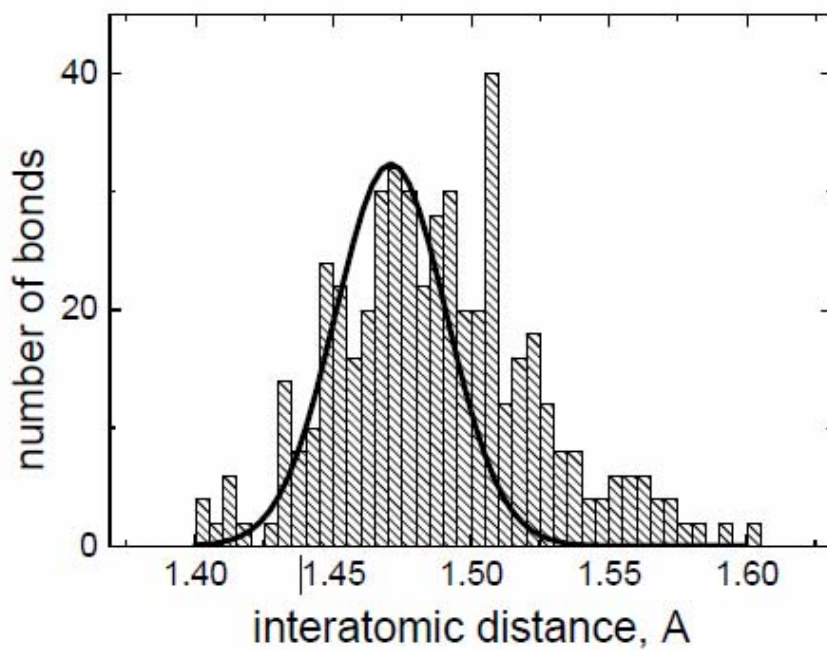


Рис.15. Диаграмма межатомных расстояний, полученная для кластера, отожденного при температуре 1135К.

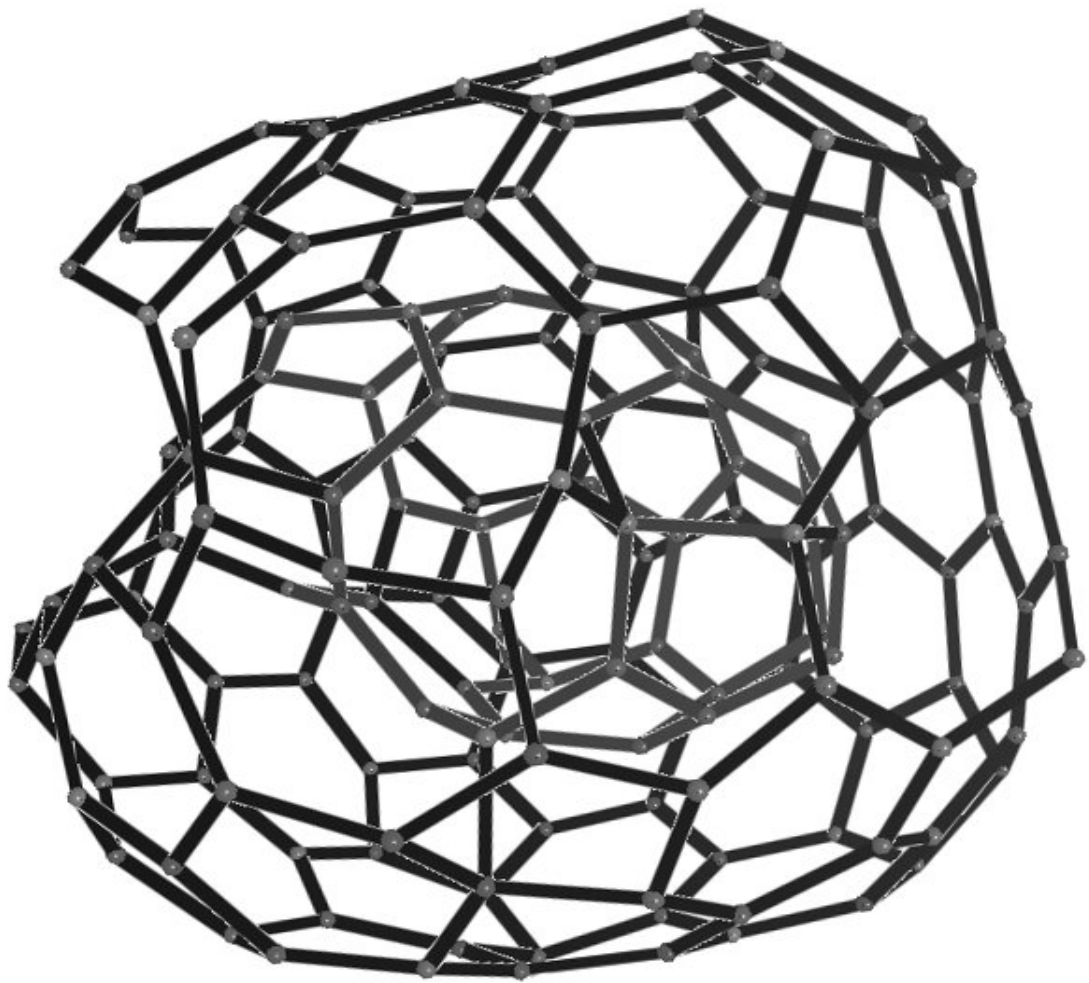


Рис.16. Кластер после достижения сходимости процесса оптимизации PLATO

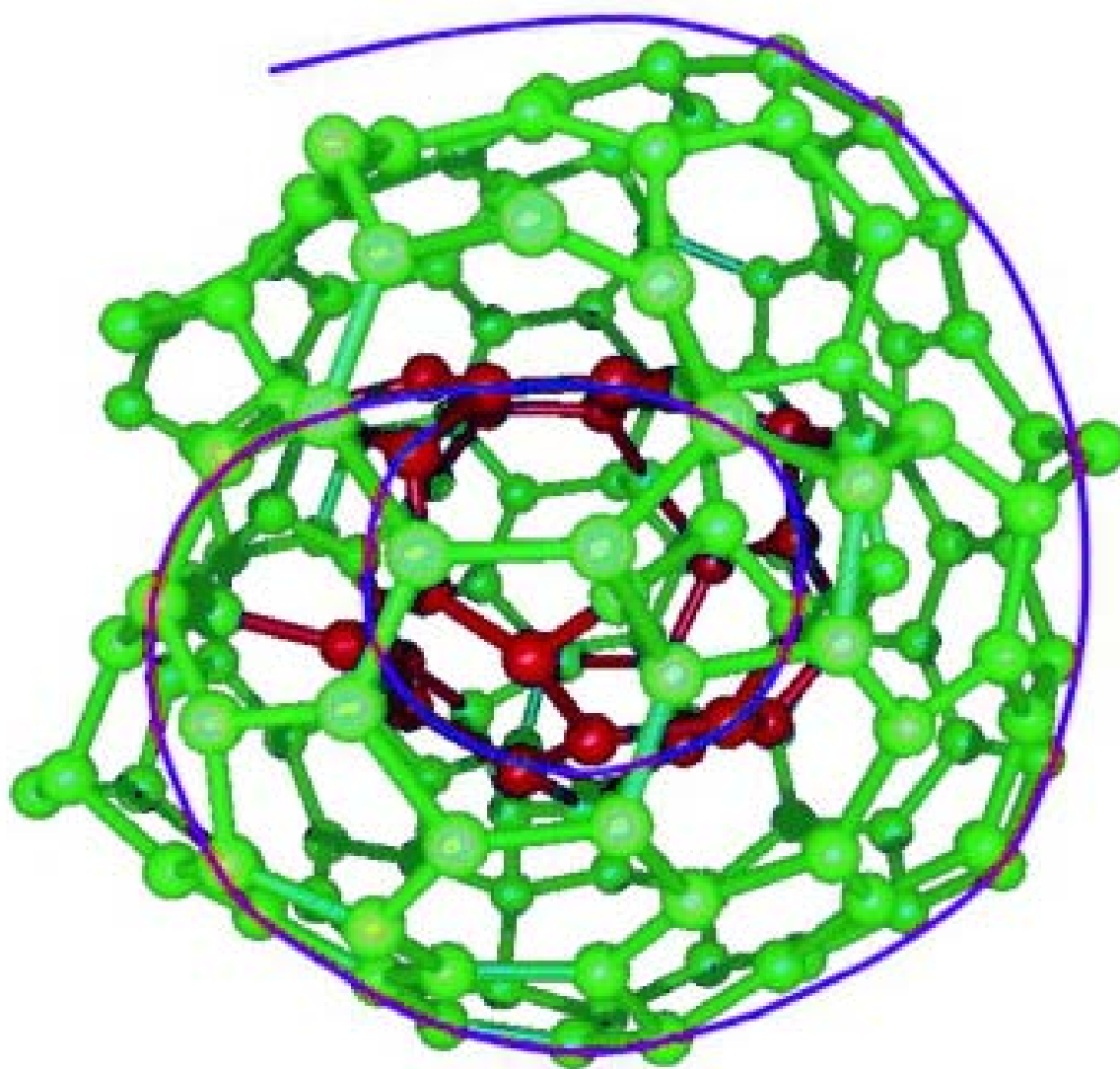


Рис.17 Визуализация результата отжига нанокластера методом молекулярной динамики после применения метода Кар Паринелло.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

В предыдущей главе, используя сочетание методов классической молекулярной динамики и функционала плотности, проведена оптимизация атомной конфигурации спирально закрученного углеродного нанокластера (спироида). В этой главе (параграф 4.1) будет показано, что в результате оптимизации образуется структура с переменным расстоянием между слоями, которое увеличивается от центра кластера к его периферии. Оптимизированные методом функционала плотности координаты атомов в этой частице используются для расчета функций распределения валентных углов и межвитковых расстояний. Также будет показано, что модель спироида с переменным расстоянием между соседними оболочками хорошо описывает экспериментальные зависимости межслоевых расстояний от радиуса оболочки слоистой структуры, известные из литературы и полученные с использованием обработки изображений таких частиц, сформированных и исследованных с помощью электронного микроскопа высокого разрешения.

В далее (параграф 4.2), будет выполнен анализ угловой зависимости наиболее интенсивного Брэгговского пика (на длине волны  $\text{CuK}\alpha$ ), измеренного для слоистых сферических углеродных частиц, полученных отжигом наноалмазов в лабораторных условиях. С этой целью используется формализм разложения линии на сумму Лоренцевых и Гауссовых функций. Показано, что разложение на две Гауссовы функции адекватно подгоняет экспериментальную зависимость, в то же время для подгонки с такой же точностью с помощью Лоренцевых кривых их требуется семь. Продемонстрировано, что исследованная зависимость асимметрична, что может быть связано с постепенным изменением межслоевых расстояний в частице, в зависимости от радиуса оболочки (слоя). Это изменение может свидетельствовать о спиральности внутренней структуры исследованных

наночастиц. Производится сравнение межслоевых расстояний, рассчитанных из экспериментальных данных рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и из модельных данных для спироида, исследование устойчивости которого проведено в предыдущих главах.

Далее, в параграфе 4.3 обсуждается идея о том, постепенное изменение межслоевого расстояния в сферических слоистых углеродных наночастицах может привести к асимметрии наиболее интенсивного пика рентгеновской дифракции (на длине волны  $\text{CuK}\alpha$ ). В качестве примера анализируется модель уширения линии дифракции, для количественного описания которой используется модель Лоренцева уширения для каждого межслоевого расстояния, вносящего вклад в дифракцию. С помощью анализа модели рассчитывается зависимость среднего радиуса сферической углеродной наночастицы от межслоевого расстояния. Приводится сравнение с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Основные результаты, изложенные в этой главе, представлены в работах [17, 23,24,25].

#### **4.1. Статистический анализ межатомных связей и межслоевых расстояний в спиральной углеродной луковичной структуре с переменным шагом**

Спироид содержит 175 атомов, он сформирован в результате моделирования отжига наноалмаза диаметра 1.3 нм при температуре 1135К. Он представляет собой частицу слоистой спирально-закрученной незамкнутой структуры, внешняя оболочка которой содержит дефект. Внешний диаметр кластера составляет ~1.56 нм.

В настоящей главе преследуются следующие цели:

- подтверждение того, что оптимизация координат спироида методом функционала плотности не приводит к значительному изменению статистического распределения валентных углов по сравнению с исходными координатами (до оптимизации).
- демонстрация того, что адекватной геометрической моделью спироида является модель трехмерной спирали с переменным шагом между её соседними витками, величина шага увеличивается при изменении расстояния от центра спироида к его периферии. Кроме того, ранее считалось, что углеродные оболочечные кластеры, сформированные при различных условиях в углеродных матрицах, могут закручиваться только в спирали с постоянным шагом [28]. Здесь, на основании статистического анализа, будет показано, что в случае нанодIAMAZOV, подвергнутых термическому отжигу, они могут закручиваться в спирали с переменным шагом.

Кроме того, будет также показано, что экспериментальные распределения межслоевых расстояний, измеренных на изображениях углеродных слоистых сферических структур, зафиксированных в работе [1] с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, подчиняются зависимости, подобной наблюдаемой в численном эксперименте.

#### **4.1.1. Изменение статистики распределения валентных углов в спироиде после оптимизации методом функционала плотности**

Выше уже отмечалось, что после достижения сходимости процесса оптимизации программой PLATO, не было обнаружено существенных изменений топологии кластера по сравнению с исходной структурой. Об этом свидетельствуют изображения кластеров до оптимизации и после приведены на Рис.10 и Рис.16.

Однако, валентные углы несколько изменяются, о чем свидетельствует статистический анализ валентных углов. Распределения валентных углов,  $\nu$ , представлены на Рис.18а и Рис.18b для структуры, оптимизированной методом молекулярной динамики и функционала плотности, соответственно. На этих же рисунках показано разложение этих функций распределения на гауссианы. Видно, что распределение, изображенное на Рис.18а может быть разложено только на два гауссовых контура, а распределение, показанное на Рис.18b позволяет выделить три контура. Следовательно, сформировать спироид можно, используя несколько комбинаций многоугольников, не нарушающих его топологию. Используя предэкспоненциальные множители гауссианов, оказывается возможным оценить относительное соотношение валентных углов в пяти- и шестиугольниках. Оценка дает значения 0.28 и 0.35 для структур, полученных при моделировании отжига методом молекулярной динамики и оптимизированной методом функционала плотности, соответственно. Оба значения отличаются от известного значения для фуллерена  $C_{180}$ , где соотношение числа валентных углов в пятиугольниках к количеству валентных углов в шестиугольниках равно 0.125, что следует из теоремы Эйлера. Из сказанного следует, что, если исходить из предположения, что только спироид структура может содержать в качестве элементов структуры только два типа многоугольников, пяти- и шести- угольники, то, по сравнению с фуллереном  $C_{180}$ , требуется большее количество пятиугольников для образования спироида. Однако, как видно из Рис.18b, искаженные семиугольники также являются элементами структуры спироида. Более того, как видно из Рис.18b, в функцию распределения вносит вклад третий гауссиан, в который могут учитывать как валентные углы слегка искаженных шестиугольников, так и искаженных семиугольников. Сказанное свидетельствует о значительной роли дефектов в формировании закрученных структур.

#### 4.1.2 Модель спиральной углеродной наночастицы с переменным шагом.

Предположим, что внутри экваториального сечения кластера радиус  $r$ , проведенный от его центра до пересечения с оболочкой, следует закону:

$$r(\varphi) = f(\varphi) + b \quad (4.1.2.1)$$

Здесь в уравнении (4.1.2.1) переменная  $\varphi = 0 \dots 2\pi n$  представляет собой угол поворота витка спирали с номером  $n$ , также называемый в сферической системе координат углом азимута;  $f(\varphi)$  - функция, характеризующая ход зависимости шага спирали от угла поворота. Оценка для параметра  $b$  может быть получена с помощью приравнивания величины  $f(0) + b$  половине диаметра фуллерена  $C_{60}$ , в случае, если центральная часть кластера не заполнена атомами или равна половине диаметра области, заполненной атомами, в противном случае.

Ход зависимости функции  $f(\varphi)$  можно получить из анализа численных или лабораторных экспериментов и подставить в выражение для трехмерной спирали:

$$R(\theta, \varphi) = r(\varphi) + \frac{|\theta|}{\pi} (r(\varphi + \pi) - r(\varphi)) \quad (4.1.2.2)$$

Здесь, в уравнении (4.1.2.2) переменная  $\theta$  является углом возвышения,  $R$  - радиус трехмерной спирали, проведенный от центра спирали до пересечения с оболочкой. Выражение (4.1.2.2) позволит выполнять трехмерную реконструкцию формы спирально-закрученной луковицы.

Вид зависимости  $f(\varphi)$  может быть установлен в два этапа. На первом этапе, анализируя распределение межслоевых расстояний кластера можно рассчитать зависимость нормированной абсолютной величины радиуса оболочки  $r_{norm}$  как функцию  $\delta r$ . Нормированный на свое максимальное значение,  $r_{max}$ , радиус оболочки определяется как  $r_{norm} = \frac{r - r_{core}}{r_{max}}$ , где  $r$  и  $r_{core}$  -



радиус центральной части кластера. Как будет показано далее, такая нормировка позволяет сравнивать результаты численных и лабораторных экспериментов. На втором этапе нужно поставить в соответствие величину инкремента  $\delta r$  и угол  $\varphi$ , считая, что большим его значениям соответствует больший угол:

$$\varphi = \frac{2\pi n}{\delta r_{max} - \delta r_{min}} (\delta r - \delta r_{min}) \quad (4.1.2.3)$$

Здесь, в уравнении (3) переменные  $\delta r_{max}$  и  $\delta r_{min}$  обозначают максимальное и минимальное значение величины  $\delta r$  из набора инкрементов  $\delta r_{min} \leq \delta r \leq \delta r_{max}$ .

На Рис.19 серыми кружками представлена зависимость  $r_{norm}$  от  $\delta r$ . Эта зависимость получена в результате анализа распределения межслоевых расстояний для кластера углерода оптимизированной структуры. Погрешности приведены отрезками вертикальных линий. Из рисунка видно, что представленная зависимость претерпевает монотонный рост с увеличением инкремента, и выходит на насыщение. Верхняя ось, на которую указывает стрелка представляет пересчет значений инкремента в угол  $\varphi$ , выполненный с помощью выражения (4.1.2.3) для случая  $n = 2$ . Сплошная кривая, соединяющая серые кружки, представляет собой результат наилучшей подгонки логистическими зависимостями вида для угла (верхняя ось Рис.19):

$$r_{norm}(\varphi) = \frac{A'}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}\varphi_0}{w'} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}(-\varphi + \varphi_0)}{w'} \right) \right) \quad (4.1.2.4)$$

и, для инкремента (нижняя ось):

$$r_{norm}(\delta(r)) = \frac{A}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}\delta r_0}{w} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}(-\delta r + \delta r_0)}{w} \right) \right) \quad (4.1.2.5)$$

подгоночными параметрами для уравнения (4.1.2.4) являются:  $A' = 1$   $\varphi_0 = 5.424 \pm 0.017 \text{ rad}$  и  $w' = 4.634 \pm 0.04 \text{ rad}$ ; подгоночные параметры уравнения

(4.1.2.5) приведены в подписях к рисунку. В обоих случаях достигается одинаковая точность подгонки, что естественно, поэтому на рисунке изображена только одна сплошная кривая, соединяющая точки. Т.о., выполненный анализ позволил восстановить ход искомой зависимости. Подставляя в выражение (4.1.2.2) зависимость в виде (4.1.2.4), и учтя, что  $r(\varphi) = r_{norm}(\varphi)r_{max} + r_{core}$  можно восстановить форму спироида. Эта структура представлена на Рис.20. Видно, что изображенная на Рис.20 структура правильно описывает основные особенности топологии кластера, общий вид которого приведен на (Рис.16).

#### **4.1.3. Сравнение модели спиральной углеродной наночастицы с экспериментом по прямому измерению зависимостей радиального расстояния до центра наночастицы от межслоевого расстояния.**

Далее приводится сравнение расчетных данных с экспериментом по прямому измерению зависимостей инкрементов сферических слоистых углеродных частиц, измеренных непосредственно из их электронно-микроскопических изображений. С этой целью используются данные, представленные в работе [1]. Анализировались три типа зависимостей, характеризующих влияние температуры отжига на изменение межслоевых расстояний, измеренных для с структур: (I) слоистая структура, полученная в результате воздействия на углеродную матрицу разогрева до температуры  $700^{\circ}C$ ; структура полностью заполнена углеродными оболочками; данные на Рис.2, соответствующие этому случаю, отмечены черными квадратами (II) сердцевина луковичной структуры размером  $\sim 2.5$  нм пуста, слоистая структура формировалась при температуре  $400^{\circ}C$ , данные приведены на Рис.19 в виде незаполненных кружков; (III) слоистая структура формировалась при температуре  $730^{\circ}C$ , содержит алмазное ядро диаметра 4.5 нм, данные представлены в виде треугольников. Внешние радиусы для рассматриваемых слоистых структур

были различными, изменяясь в диапазоне 4–10 нм. На Рис.19 представлен результат подгонки к экспериментальным данным выражения (4.2.5), параметры подгонки приведены в подписи к рисунку. Из Рис.19 видно, что данные, полученные выше расчетным способом, практически совпадают с экспериментальными, представленными для оболочечной структуры (I). Следует заметить, однако, что эксперимент выполнен для оболочечных структур больших размеров, по сравнению с моделью. Следовательно, в случае оптимизированной методом функционала плотности частицы закручивание происходит на меньших расстояниях.

В работе [1] авторы исследовали формирование алмазного ядра внутри луковицы при воздействии пучка электронов. Удалось сформировать такое ядро при температуре  $730^{\circ}\text{C}$ . Авторы цитируемой работы считают, что на образовании наноалмазного ядра существенное влияние оказывают дефекты, формирующиеся в оболочках луковичных структур, под влиянием облучения электронами. Эти дефекты способны значительно модифицировать кривизну оболочки, уменьшить ее радиус, т.е. привести к существенному уменьшению межслоевых расстояний и, как следствие сжатия, к формированию алмазного ядра в слоистой структуре. Отжиг наноалмаза можно рассматривать как процесс обратный по сравнению с процессом его образования. В этом случае тоже велика роль дефектов, способных спирально закрутить луковицу. Дефекты могут образовываться как вследствие нелинейной динамики движения атомов, так и наследоваться вследствие наличия оборванных связей на поверхности исходного (до отжига) нанокластера алмаза.

Данные, представленные на Рис.19 также свидетельствуют о существовании устойчивых аллотропных модификаций углерода, промежуточных между наноалмазом и углеродными луковичными структурами.

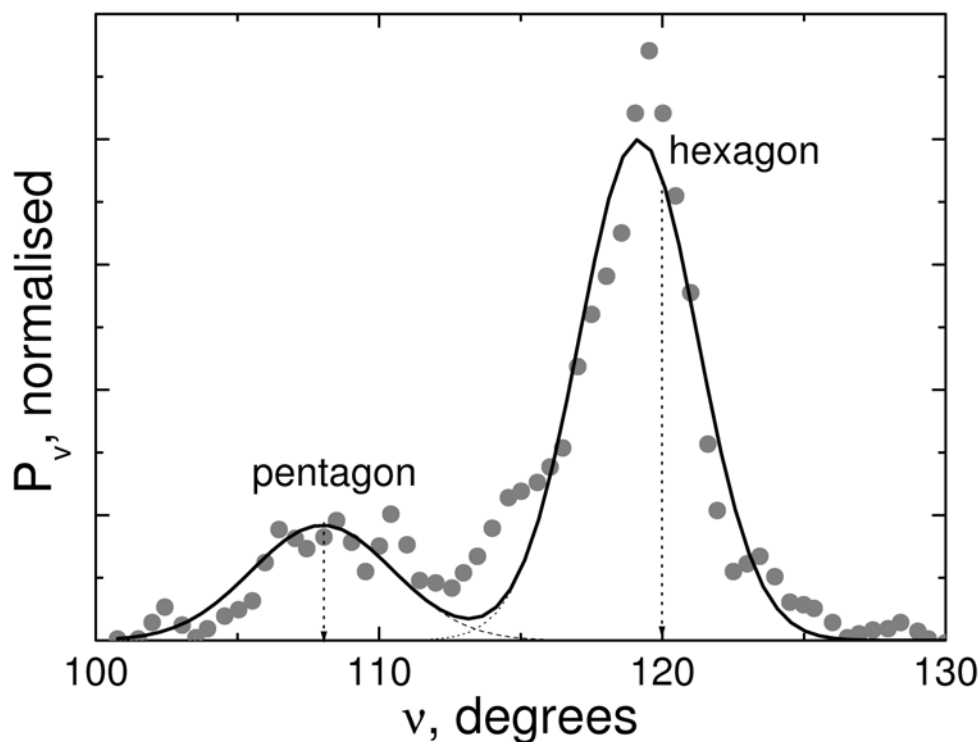


Рис.18а а) Распределение вероятности валентных углов в кластере  $C_{175}$ . Вероятности показаны серыми кружками, получены из анализа гистограмм. Сплошные кривые на рисунках представляют сумму гауссианов, представленных на рисунках пунктиром и точками:  $P_v = \sum_{i=1}^L \frac{p_{v_{oi}}}{s_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{2(v-v_{oi})^2}{s_i^2}}$   $L=2$  для ``a'' и  $L=3$  для ``b''. Пунктирные линии выделяют области, где в распределение вносят вклад искаженные пятиугольники; контура, отмеченные точками, выделяют области вклада в гистограмму искаженных шестиугольников. Наилучшее соответствие результатам численного эксперимента достигнуто при следующих наборах подгоночных параметров: для Рис.18а а):  $p_{v_{o1}} = 1.153 \pm 0.13$  нормализованных единиц (норм.ед.),  $v_{o1} = 108.00 \pm 0.75$  град.,  $s_1 = 5.01 \pm 1.14$  град.;  $p_{v_{o2}} = 4.176 \pm 0.14$  норм.ед.,  $v_{o2} = 119.15 \pm 0.10$  град.,  $s_2 = 4.17 \pm 0.17$  град.;

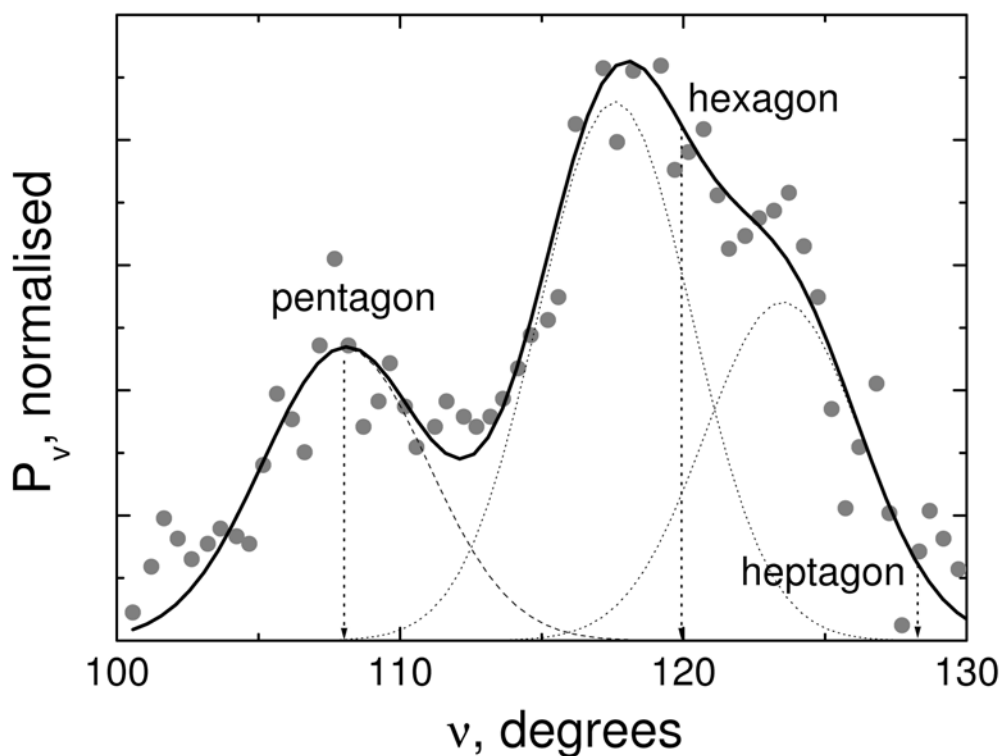


Рис.18b То же самое, что для Рис.1а, но рассчитанное для кластера, структура которого оптимизировалась методом функционала плотности. Здесь  $p_{v_{o1}}=1.714\pm 0.11$  норм.ед.,  $v_{o1}=108.07\pm 0.29$  град.,  $s_1=5.85\pm 0.8$ ,  $p_{v_{o2}}=2.914\pm 0.83$  норм.ед.,  $v_{o2}=117.58\pm 0.70$  град.,  $s_2=5.405\pm 0.87$ ,  $p_{v_{o3}}=1.87\pm 0.78$  норм.ед.,  $v_{o3}=123.5\pm 1.17$  град.,  $s_3=5.51\pm 1$  град.

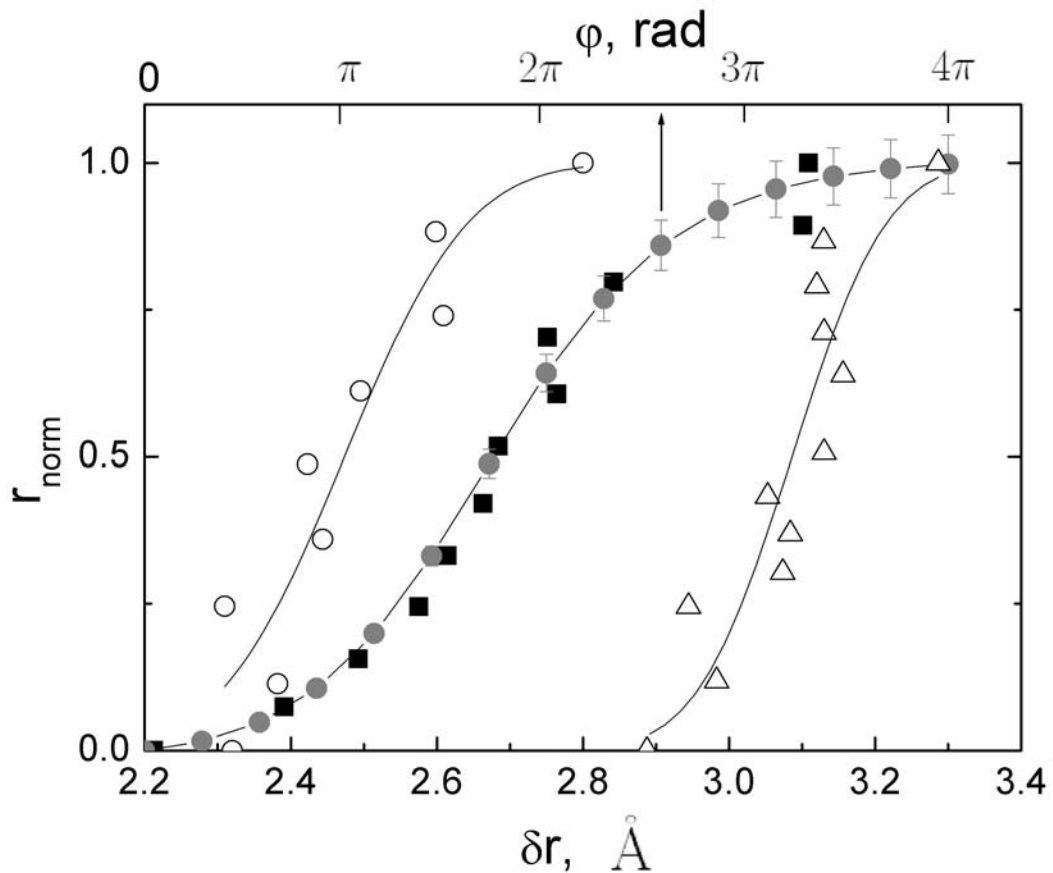


Рис.19 Зависимость нормализованного радиального расстояния в углеродных луковичных структурах от межслоевых расстояний. Серые кружки представляют собой результат анализа экваториальных сечений, выполненного для структуры, оптимизированной методом функционала плотности. Сплошная кривая, соединяющая серые точки показывает результат подгонки уравнений (4.1.2.4) и (4.1.2.5). Подгоночные параметры для уравнения (4.1.2.4) приведены в тексте статьи, а для уравнения (4.1.2.5) оказались равными:  $A=1$ ,  $\delta r_0 = 2.682 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $w = 0.406 \pm 0.006 \text{ \AA}$ .

Черными прямоугольниками отмечены литературные данные для углеродных луковичных структур, созданных при  $700^\circ \text{ C}$  [1] (в тексте этот случай отмечен цифрой (I)).

Незаполненные кружки соответствуют луковице, образовавшейся при  $400^\circ \text{ C}$ . Соответствующий набор параметров:  $A=1$ ,  $\delta r_0 = 2.473 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $w = 0.266 \pm 0.003 \text{ \AA}$  (в тексте этот случай отмечен цифрой (II)).

Треугольники воспроизводят экспериментальную зависимость для луковичных структур, отоженных при  $730^\circ \text{ C}$ ; соответствующий этому случаю набор подгоночных параметров:  $A=1$ ,  $\delta r_0 = 3.086 \pm 0.00 \text{ \AA}$ ,  $w = 0.203 \pm 0.00 \text{ \AA}$  (в тексте этот случай отмечен цифрой (III)).

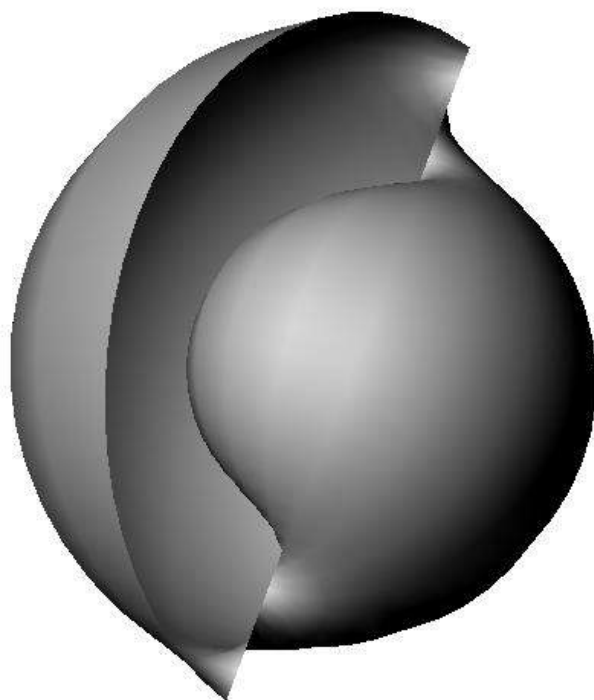


Рис.20. Спиральный углеродный кластер, воспроизведенный при помощи уравнений (4.2.1) и (4.2.2) и анализа межслоевых расстояний, представленных на Рис.19.

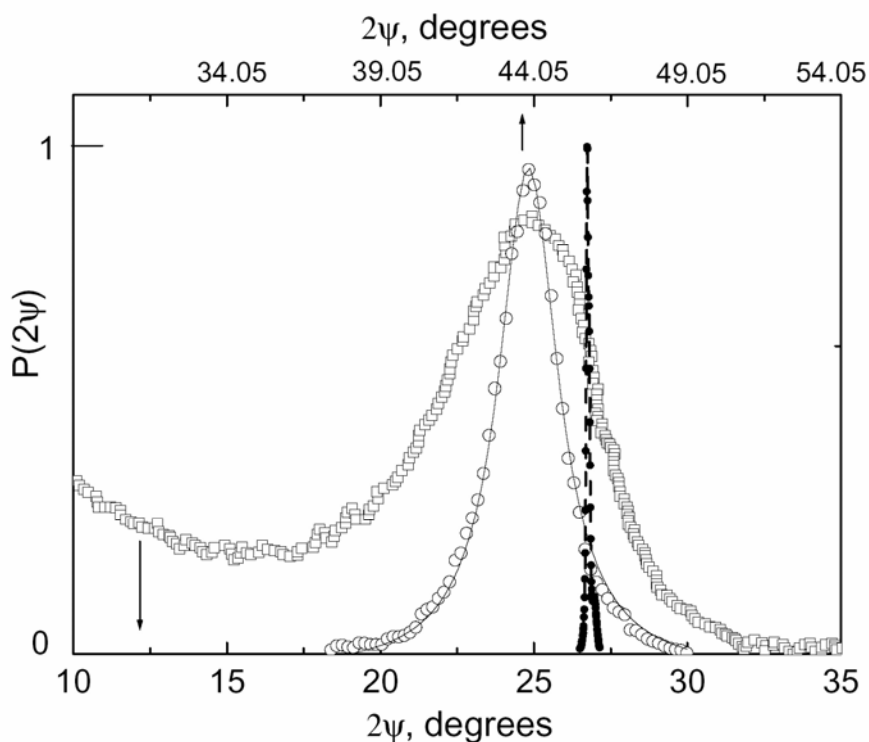


Рис.21. Пустые квадраты - зависимость рентгеновской дифракции  $P(2\psi)$ , измеренная в области наиболее интенсивного Брэгговского для сферических слоистых углеродных частиц (Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54059$  Å)): наноалмазы, отожженные 10 минут при температуре 1500° C, как сообщается в работе [2]. Пустые круги – картина дифракции в области наиболее интенсивного рефлекса для детонационного алмаза. [2]. Сплошной линией показан результат подгонки Лоренцева контура (выражение 4.2.2.2.) к экспериментальным данным; подгоночные параметры:  $2\psi_B = 43.9^\circ$ ,  $w_L = 2.338 \pm 0.0419^\circ$ ,  $A_L = 7.325 \pm 0.127$  нормализованные единицы. Черные точки соответствуют картине дифракции для массивного графита. Пустые круги – картина дифракции в области наиболее интенсивного рефлекса для детонационного алмаза. [2]. Сплошной линией показан результат подгонки Лоренцева контура (выражение 4.2.2.2.) к экспериментальным данным; подгоночные параметры:  $2\psi_B = 43.9^\circ$ ,  $w_L = 2.338 \pm 0.0419^\circ$ ,  $A_L = 7.325 \pm 0.127$  нормализованные единицы. Черные точки соответствуют картине дифракции для массивного графита.



## **4.2. Анализ формы линии наиболее интенсивного Брэгговского пика от слоистых сферических углеродных частиц. Выявление асимметрии разложением экспериментальной зависимости на сумму Лоренцианов и Гауссианов.**

### **4.2.1. Экспериментальные зависимости рентгеновской дифракции в области наиболее интенсивного Брэгговского пика**

Используя уравнение Шеррера, оказывается возможным интерпретировать только наименее уширенный пик рентгеновской дифракции из пиков, приведенных на Рис.21, который соответствует кристаллу наибольшего размера. Как следует из выражения (4.2.1.1.), средний радиус когерентного рентгеновского рассеяния, связанный с размером кристаллита, обратно пропорционален ширине контура рентгеновской дифракции, измеренной на половине высоты. Однако, сравнение контуров дифракции наноалмазов и сферических слоистых углеродных частиц, представленных на Рис.21, сказанное не относится к последним. Так механизм уширения связанный с сферическими оболочечными углеродными частицами не может быть интерпретирован как связанный с размерным уширением. Следовательно, представляется вполне естественным приписать уширение пика вариации “параметра решетки”, т.е. расстояниям между соседними оболочками. Для более строгого анализа, рассмотри здесь формализм.

Процесс трансформации наноалмаза в сферические оболочечные углеродные частицы происходит с уменьшением массовой плотности от плотности алмаза до плотности, примерно соответствующей плотности графита. В результате трансформации родительского наноалмаза в сферическую оболочечную углеродная частица последняя будет обладать большим размером. Так, например, если взять плотность графита и алмаза равными  $\sim 2.2 \text{ г/см}^3$  and  $3.515 \text{ г/см}^3$ , соответственно [29], можно получить,

взяв для родительского наноалмаза среднего диаметра 5 нм размер “потомка”, равный 6 нм.

Если бы существовало соответствие между межплоскостными расстояниями в сферических оболочечных углеродных частицах и наноалмазе, форма линии рентгеновской дифракции для наиболее интенсивного рефлекса таких частиц практически совпадала бы с формой линии для наноалмазов, как показано на Рис.21, поскольку функция распределения частиц и алмазов практически совпадали бы. В этом случае форма контура была бы довольно острой в обоих случаях. Однако, эксперимент показывает (см., напр., [30],[31]), что трансформация сопровождается значительным уширением наиболее интенсивного дифракционного пика, по сравнению с пиком исходных наноалмазов (Рис.21).

Исключая вклад в уширение внутренних напряжений, уширение дифракционного контура может проявляться вследствие двух основных механизмов: размерное уширение, вызванное конечным размером кристаллита, и уширение за счет вариации постоянной решетки (межслоевое расстояние в случае сферических оболочечных углеродных частиц).

Средний размер частицы  $\hat{D}$  и ширина контура дифракционной линии, измеренная на половине его высоты,  $w_L$ , связаны соотношением Шеррера:

$$\hat{D} = \frac{K\lambda}{w_L \cos(\psi_B)} \approx \frac{\lambda}{w_L} \quad (4.2.1.1.)$$

здесь  $\lambda$  это длина волны рентгеновского излучения,  $K \approx 1$  для сферических частиц,  $\cos(\psi_B) \approx 1$  из-за малости угла Брэгга  $\psi_B$ , для наиболее интенсивного дифракционного пика, ( $n = 1$  в законе Брэгга):

$$2\delta r \sin \psi_B = n\lambda \quad (4.2.1.2.)$$

где  $\delta r$  - межплоскостное (в рассматриваемом случае - межслоевое) расстояние.

#### 4.2.2. Разложение экспериментальной зависимости интенсивности дифракции в области наиболее интенсивного Брэгговского пика на Лоренцианы

Для исследования формы линии наиболее интенсивного дифракционного пика здесь использовались две модели. Первая основана на предположении о том, что набор однородных частиц сферической формы и функции распределения по размерам вносят вклад в формирование дифракционной полосы. Вторая модель основана на статистическом вкладе различных межслоевых расстояний.

Принципы, на которых основана первая модель, представлены в работе [32], где проводился прямой расчет контура дифракционной линии ансамблем сферических частиц. Эти частицы имели логарифмически нормальный закон распределения. В работе [32] показано, что в случае, если распределение частиц по размеру достаточно узкое, зависимость дифракционной интенсивности следует Лоренцеву распределению (иногда называемому распределением Коши):

$$L(k) = \frac{2 \hat{A}_L}{\pi} \frac{\hat{w}_L}{4k^2 + \hat{w}_L^2} \quad (4.2.2.1.)$$

Здесь  $k$  - волновое число, связанное с вектором дифракции [32],  $k = \frac{2(\sin\psi - \sin\psi_B)}{\lambda}$ . Предполагая малость угла дифракции можно записать  $k \approx k' = \frac{(2\psi - 2\psi_B)}{\lambda}$  и переписать уравнение (4.2.2.1.) в виде:

$$L(\psi, \psi_B, w_L, A_L) \approx \frac{2A_L}{\pi} \frac{w_L}{4(2\psi - 2\psi_B)^2 + w_L^2} \quad (4.2.2.2.)$$

здесь  $\hat{w}_L = \frac{w_L}{\lambda}$ ;  $\hat{A}_L$  и  $A_L$  - константы (амплитудные коэффициенты).

Для наноалмазов результат подгонки дифракционной кривой с помощью выражения (4.2.2.2.) показан на Рис.21 сплошной линией, подгоночные параметры приведены в подписи к рисунку. Поскольку Брэгговские углы могут флуктуировать в сферических оболочечных углеродных частицах, естественно выполнить подгонку экспериментального профиля для этого случая функцией вида:

$$P(\psi) \approx \sum_{j=1}^M L(\psi, \psi_{Bj}, w_{Lj}, A_{Lj}) \quad (4.2.2.3.)$$

Поскольку между размерами наноалмазов и оболочечных частиц должно существовать соответствие, как об этом упоминалось выше, естественно использовать параметр  $w_{Lj}$ , лишь только немного скорректировав его, учтя некоторое увеличение размера слоистых частиц при отжиге, по сравнению с размерами наноалмазов. С учетом незначительного увеличения размеров величина этого параметра изменится столь незначительно, что окажется примерно равной значению, полученному для наноалмазов. Поэтому он был уменьшен от значения  $\sim 2.3^0$  до  $\sim 1.9^0$ . Фиксация параметров  $w_{Lj}$  позволяет уменьшить число подгоночных параметров в уравнении (4.2.2.3.).

Было получено, что использование только нечетного количества Лоренцианов (использовалось 7 Лоренцианов) дает Лоренцианы с положительными амплитудными коэффициентами. Максимальное число используемых Лоренцианов было ограничено семью, поскольку при последующем увеличении их числа точность подгонки не увеличивалась. Результат подгонки совместно со значением подгоночных параметров представлены на Рис.22 для семи Лоренцианов ( $M=7$  в уравнении (5)), но не приведен для  $M=11$ , для удобства восприятия, чтобы не перегружать его значительным количеством контуров.

Можно показать, показать, что тренд в порядке следования и величины интенсивности последовательности максимумов Лоренцианов не зависит от количества Лоренцианов, использовавшихся при разложении, если их общее количество оставалось нечетным.

#### **4.2.3. Разложение экспериментальной зависимости интенсивности дифракции в области наиболее интенсивного Брэгговского пика на Гауссианы**

Статистическая модель применялась здесь для анализа экспериментального профиля контура дифракции. Было показано, что только

двух Гауссианов достаточно для хорошего соответствия модели и эксперимента. Гауссианы записывались в виде:

$$P(\psi) = \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{w_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{2(\psi - \psi_{oi})^2}{w_i^2}} \quad (4.2.3.1.)$$

Здесь  $\psi_{oi}$  это наиболее вероятный дифракционный угол,  $w_i$  равно двукратному стандартному отклонению канонического Гауссова распределения ( $2\sigma_i$ ) или примерно 0.849 ширины пика с номером  $i$ , измеренному на половине его высоты. Результат подгонки выражения (4.2.3.1.) к экспериментальным точкам показан на Рис.22 пунктиром и штрих-пунктиром, а подгоночные параметры приведены в подписи к рисунку.

Из Рис.22 видно, что статистическая модель хорошо подгоняет экспериментальные данные. Заметим, что результат подгонки, выполненный при помощи двух моделей, свидетельствует о значительной асимметрии экспериментальной кривой.

При анализе изображений для слоистых сферических углеродных частиц, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, некоторые авторы пришли к заключению о том, что межслоевое расстояние в частицах попадает в интервал 3.5–3.8 Å [2]. Это наблюдение находится в хорошем согласии с положением максимума Гауссиана, показанного на Рис.22 штрих-пунктирной линией.

Следует заметить, что, поскольку дифракционный контур Рис.22 асимметричен, в работе не рассматривались симметричные функции для его разложения, например функция Фогта. Функцию Фогта обычно применяют для оценки внутренних напряжений в кристаллитах, как первый шаг в стандартной процедуре анализа. Поскольку эта функция симметрична, то из-за существенной асимметрии экспериментального пика применение этого подхода в рассматриваемом случае затруднительно. Более того, для подобного анализа необходимо исследовать более одного дифракционного

пика, для дифракции от других плоскостей, что в случае слоистых сферических углеродных частиц затруднительно, поскольку они слабо выражены, что, по-видимому, связано с наномасштабными размерами исследуемых частиц. Это плохое разрешение формы линии других Брэгговских рефлексов значительно осложняет подобный анализ. Это приводит к затруднениям в разделении вклада в дифракционный контур вкладов, связанных с внутренними напряжениями, и вклада размера нанокристалла.

Асимметрия пика, проявляющегося в возрастании интенсивности в области малых углов (Рис.21, Рис.22), может быть связана со спиральной структурой частиц, дифракция от которых регистрируется в эксперименте, при этом спираль должна быть с переменным шагом.

#### **4.2.4. Сравнение результатов численного и лабораторного экспериментов.**

Здесь будет представлено сравнение результатов численных расчетов, представленных выше и отраженных на Рис.17 и Рис.18 и данными рентгеновской дифракции.

Вернемся к Рис.19, на котором изображена зависимость радиуса частицы от межслоевого расстояния. Через точки для удобства восприятия проведены линии. Видно, что кривая, построенная для модельного объекта, достигает насыщения при  $\delta r \sim 3.3 \text{ \AA}$ . Неопределенность в положении атомов характеризуют “усы”. Природа неопределенности может быть связана с наличием внутренних напряжений, приводящих флуктуациям атомов относительно оптимального местоположения, которое они занимали бы в случае, если бы напряжений не было бы. Природа внутренних напряжений состоит в наличии искаженных валентных связей, их скручивания, флуктуаций валентных углов. Такие эффекты наблюдались в этой Главе и Главе 3, при исследовании статистики длин валентных связей и валентных

углов. Подобного рода дефекты могут приводить к нарушению тригональной симметрии в окружении атома углерода, принадлежащего напряженной оболочке. Кроме того, они приводят к смещению атомов относительно оптимального положения, т.е. положения, которое занимали бы атомы в случае отсутствия напряжений.

Т.о. разброс точек на расчетной кривой, полученной из анализа распределения атомов в частице, оптимизированной программой PLATO, Рис.19, можно использовать для оценки напряжений и их влияния на дифракционный пик. Из Рис.19 видно, однако, что относительная величина разброса точек не превышает 5% их среднего значения. Таким образом, вклад флуктуации в размытие картины дифракции не должен превышать этого значения, т.е. незначителен по сравнению с шириной дифракционного контура.

Интересно провести сравнение результатов по рентгеновской дифракции для поиска доказательств наличия спироидов с переменным шагом спирали, в субстанции наноалмазов, подвергнутых термическому отжигу.

Для этого можно рассчитать средние значения межслоевых расстояний  $\delta r_{mean}$  из наборов точек, представленных на Рис.19: для данных, показанных незаполненными кружками,  $\delta r_{mean} = 2.52 \pm 0.179 \text{ \AA}$ , для серых кружков  $\delta r_{mean} = 2.75 \pm 0.35 \text{ \AA}$ , для черных квадратиков  $\delta r_{mean} = 2.68 \pm 0.26 \text{ \AA}$ , и для незаполненных треугольников  $\delta r_{mean} = 3.082 \pm 0.11 \text{ \AA}$ .

Далее, можно, используя уравнение (4.2.1.2.), рассчитать угол Брэгга для длины волны  $CuK\alpha$ , подставляя в него последовательно полученные значения  $\delta r_{mean}$  и  $n=1$ . Поступив таким образом, имеем набор углов:  $35.6^\circ$ ,  $32.54^\circ$ ,  $33.42^\circ$  и  $28.97^\circ$ , соответственно. Из всех рассчитанных углов только угол  $28.97^\circ$  находится в области правого крыла зависимости, представленной на Рис.21, остальные находятся вне этой области.

Однако, дифракционный пик с центром  $\sim 35^\circ$  присутствует на экспериментальных дифрактограммах, приведенных в работе [27] для субстанции наноалмазов, подвергнутой отжигу. Этот пик может выступать в качестве доказательства существования гибридных форм углерода, состоящих из алмазного ядра, окруженного сферическими оболочками, которые могут быть закручены.

Образование слоистых сферических углеродных частиц можно рассматривать как процесс обратный образованию алмаза.

В процессе отжига следующие процессы могут оказать значительное влияние на формирование оболочек: 1) размыкание фрагментов соседних плоскостей (111) при образовании (002) плоскостей фрагментов графена: этот процесс может происходить при увеличении межплоскостных расстояний от  $\sim 2.2 \text{ \AA}$ , что типично для алмаза до  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ , что типично для графита. 2) смыкание краевых состояний, принадлежащих различным слоям 3) появление кривизны фрагментов из-за образования дефектов в ближнем порядке расположения атомов. Эти дефекты могут возникать при сшивании соседних плоскостей или в результате нелинейной динамики движения атомов при отжиге. Дефекты в ближнем порядке расположения атомов в фрагментах графена приводят к изменению топологии двумерных фрагментов, т.е. делает их трехмерными, вводя кривизну.

Итак, природа уширения исследованной полосы рентгеновской дифракции может отражать внутреннюю упорядоченность оболочек в слоистых сферических углеродных частицах так, как это имеет место у спироидов.

В природе может существовать изобилие аллотропных форм углерода, промежуточных между наноалмазами и идеальными слоистыми сферическими углеродными частицами. К их числу относятся и спироиды.



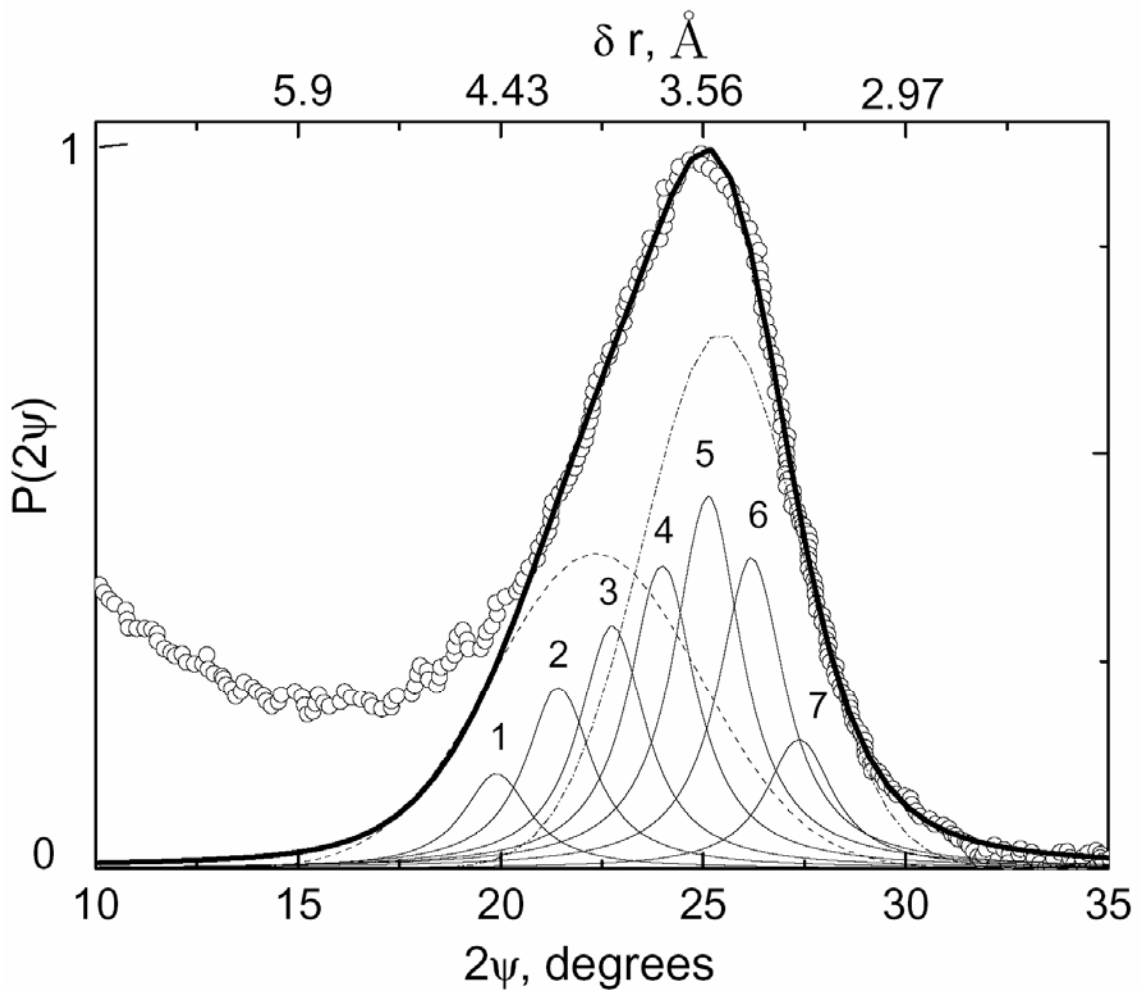


Рис.22. Разложение дифракционного контура  $P(2\psi)$  для сферических слоистых углеродных частиц. Пустые кружки – эксперимент из работы [2]. Сплошные тонкие линии – разложение на Лоренцианы (выражение (4.2.2.3)). Штрих и штрих-пунктирные линии – разложение контура на два Гауссиана. Сплошная жирная линия с одинаковой точностью описывает сумму семи Лоренцианов и двух Гауссианов (выражение (4.2.3.1.)). Набор подгоночных параметров для Лоренцианов:  $w_{L1} = w_{L2} = w_{L3} = w_{L4} = w_{L5} = w_{L6} = w_{L7} = 1.994^\circ$ ;  $2\psi_{B_1} = 19.900 \pm 0.023^\circ$ ,  $2\psi_{B_2} = 21.433 \pm 0.020^\circ$ ,  $2\psi_{B_3} = 22.753 \pm 0.020^\circ$ ,  $2\psi_{B_4} = 23.987 \pm 0.021^\circ$ ,  $2\psi_{B_5} = 25.114 \pm 0.020^\circ$ ,  $2\psi_{B_6} = 26.188 \pm 0.021^\circ$ ,  $2\psi_{B_7} = 27.368 \pm 0.024^\circ$ ;  $A_{L1} = 0.713 \pm 0.017$ ,  $A_{L2} = 1.371 \pm 0.024$ ,  $A_{L3} = 1.834 \pm 0.031$ ,  $A_{L4} = 2.307 \pm 0.040$ ,  $A_{L5} = 2.814 \pm 0.045$ ,  $A_{L6} = 2.348 \pm 0.044$ ,  $A_{L7} = 0.977 \pm 0.034$ , норм. ед.

Набор подгоночных параметров для Гауссианов:  $2\psi_{o1} = 22.35 \pm 0.41^\circ$ ,  $w_1 = 5.162 \pm 0.30^\circ$ ,  $A_1 = 4.914 \pm 0.827$ ,  $2\psi_{o2} = 25.45 \pm 0.079^\circ$ ,  $w_2 = 3.90 \pm 0.08^\circ$ ,  $A_2 = 6.309 \pm 0.822$ , норм. ед.

### **4.3. Спиральность и влияние распределения межслоевых расстояний в слоистых сферических углеродных частицах на форму линии наиболее интенсивного Брэгговского пика**

#### **4.3.1. Асимметрия линии наиболее интенсивного пика и ее исследование с помощью несимметричной функции распределения Брэгговских углов**

Экспериментальная зависимость интенсивности рентгеновской дифракции наноалмазов, подвергнутых термическому отжигу, представлена на Рис.22 [2]. Из рисунка видно, что зависимость, по-видимому, бимодальная в связи с явно выраженным возрастанием интенсивности в области малых углов. Это возрастание интенсивности при малых углах исследовалось в работе [33], в которой авторы высказали идею о фрактально-подобном распределении плотности во внешней капсуле, облегающей сферическую слоистую углеродную наночастицу. Другой особенностью Рис.22 является явно выраженная асимметрия центральной части экспериментальной зависимости  $P(\theta)$ .

В этой центральной области, где проявляется асимметрия пика, рассеяние распределением плотности внутри капсулы должно быть малым, поскольку интенсивность рассеянного оболочкой излучения быстро падает при увеличении угла дифракции [33]. Вследствие этого, можно прийти к заключению о том, что эффект асимметрии пика может быть связан только с изменением межслоевых расстояний внутри частицы. Это предположение находится в хорошем согласии с литературными данными [1], в которых методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследовалось радиальное распределение межслоевых расстояний. Было показано, что с увеличением радиуса оболочки возрастает межслоевое расстояние.

В этом параграфе мы извлекаем подобную зависимость из анализа экспериментальных данных наиболее интенсивного пика рентгеновской дифракции, представленной в работе [2]. Можно высказать предположение, что в дифракционную линию вносят вклад некоторым образом распределенные углы Брэгга, которые соответствуют межслоевым расстояниям внутри сферической слоистой углеродной наночастице.

Этот эффект может проявляться через статистическое усреднение различных пар межслоевых расстояний, принадлежащих различным частям слоистой углеродной наночастицы. Как результат, если конвертировать каждый угол Брэгга в межслоевое расстояние, можно получить статистически усредненную связь между интенсивностью рентгеновского излучения и межслоевыми расстояниями в частице. Однако вклад каждого Брэгговского угла в результирующий дифракционный пик будет осложнен наличием размерного (Шереровского) уширения, имеющего природой конечные размеры частицы.

Для борьбы с этой проблемой, можно ввести Шерерово уширение для каждого угла дифракции и проинтегрировать результат с некой подходящей функцией распределения Брэгговских углов.

Так, для каждого Брэгговского угла уширение дифракционной линии от каждого межслоевого расстояния в общую дифракционную кривую может быть учтено с помощью функции Лоренца (Коши) [32]:

$$L(\theta, \theta_B) = \frac{2}{\pi} \frac{w_L}{4(\theta - \theta_B)^2 + w_L^2} \quad (4.3.1.1.)$$

Здесь  $w_L$  - полная ширина контура на половине высоты максимума Лоренциана, и  $\theta_B$  - угол Брэгга. Лоренцево распределение довольно часто используется для решения проблемы подгонки пиков рентгеновской дифракции. Теоретическое подтверждение правомерности такого подхода представлено в работе [32], где с помощью прямого расчета хода зависимости дифракционной интенсивности от угла было выполнено для

ансамбля сферических частиц, имеющих логнормальное распределение по размерам, в случае, если это распределение является достаточно узким.

Тестировалось распределение углов Брэгга, способное подогнать центральную часть асимметричного пика, представленного на Рис.22, вид которого представлен выражением [34]:

$$f(\theta_B) = A \frac{(1 - \theta_{B0}/\theta_{B\lambda})}{(1 - \theta_B/\theta_{B\lambda})^2} \exp\left(-\frac{(\theta_B - \theta_{B0})^2}{2\sigma^2(1 - \theta_B/\theta_{B\lambda})^2}\right) \quad (4.3.1.2.)$$

здесь  $\theta_{B\lambda}$  характеризует асимметрию пика,  $\theta_{B0}$  - некоторое значение угла Брэгга (заметим, что для случая  $\theta_{B\lambda} \rightarrow \infty$  распределение (4.3.1.2) становится симметричным, а параметр  $\theta_{B0}$  характеризует его максимум). Постоянная  $\sigma$  представляет аналог стандартного отклонения в случае нормального закона распределения и характеризует размытость контура,  $A$ - нормировочная константа.

Причина выбора функции (4.3.1.2.) состоит в форме дифракционной линии, представленной на Рис.22. Видно, что центральная часть кривой обладает отрицательной перекошенностью, пользуясь терминологией авторов статьи [34].

Следовательно, результирующее уравнение для профиля рентгеновской дифракции примет вид:

$$P(\theta) = \int_0^{\theta_{B\lambda}} L(\theta, \theta_B) f(\theta_B) d\theta_B \quad (4.3.1.3.)$$

Здесь  $\theta_{B\lambda}$  - асимптотическая верхняя граница;  $f(\theta_B)$  - распределение Брэгговских углов.

Для подгонки теоретических зависимостей к экспериментальным точкам, производилась подстановка выражений (4.3.1.2.) и (4.3.1.1.) в выражение (4.3.1.3.) и использовалось ограниченное число точек в ее левой части (Рис.22), но все точки из ее правой части. Значение параметра  $w_L$  фиксировалось равным  $2^\circ$ , в соответствии с оценкой работы, выполненной выше. Это значение не варьировалось при подгонке. Результаты подгонки приведены на Рис. 22 штрих-пунктирной линией; набор подгоночных

параметров для этого случая приведен в подписи к рисунку. Из рисунка видно, что в правой части подгоночная кривая незначительно превышает экспериментальную кривую. Для сравнения на Рис. 22 приведен результат подгонки с помощью выражения (4.3.1.2.), который представлен сплошной линией. Видно, что оба уравнения (4.3.1.2) и (4.3.1.3) хорошо подгоняют экспериментальную зависимость. Это доказывает правильность выбора тестовой функции.

Для дальнейшего необходимо преобразовать Брэгговские углы в межслоевые расстояния. В работе [2] авторы пренебрегли кривизной оболочек слоистого сферического углеродного кластера и использовали уравнение Брэгга для плоского графита. Мы применим здесь этот же подход. Запишем уравнение Брэгга в виде:

$$n\lambda = 2\delta r \sin \frac{\theta_B}{2} \quad (4.3.1.4.)$$

здесь  $n$  - целое число,  $\theta_B$  - угол Брэгга,  $\lambda$  = длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$  для  $CuK_\alpha$ ),  $\delta r$  - расстояние между двумя соседними плоскостями (002) (отражение от этих плоскостей создает дифракционный пик наибольшей интенсивности [2]):  $\delta r = \frac{c}{2}$ ,  $c = 6.708 \text{ \AA}$  - постоянная решетки графита [2]. Однако, применимость выражения (4.3.1.4.) должна быть доказана для случая гексагональной решетки. Можно записать закон Брэгга в общей форме:  $n\lambda = 2D \sin \frac{\theta_B}{2}$ , имея в виду, что  $D$  это расстояние между двумя соседними плоскостями. Значения  $D$  зависит от параметров решетки и индексов Миллера  $h, k, l$ . Для случая гексагональной решетки справедливо следующее соотношение:

$$\frac{1}{D^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3.1.5.)$$

Здесь  $a$  это длина связи между атомами в шестиугольнике [35]. Для отражения от плоскостей (002),  $D = \delta r$  и справедливо выражение (4.3.1.4.). Однако, точное значение  $n$  не известно. В книге Lipson and Steeple [35]

предлагается метод, в котором отсутствует параметр  $n$ , а точное выражение для углов дифракции гексагональной решетки имеет вид:

$$\sin^2 \frac{\theta_{hkl}}{2} = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (4.3.1.6.)$$

Подставляя  $hkl$  для плоскости (002), можно получить выражение (4) с  $n = 1$ .

Используя уравнение Брэгга (выражение 4.3.1.6.) и приведенные выше подгоночные кривые, можно получить распределение межслоевых расстояний. Для этой цели можно, рассчитать функцию  $f(\theta_B)$  дважды, подставляя в нее наборы подгоночных параметров, представленный в подписи к Рис.22. Затем, можно сохранить результат в рабочем массиве и поменять аргумент на межслоевое расстояние, рассчитанное по формуле Брэгга. Далее, можно представить полученный результат в виде рисунка, как функцию межслоевых расстояний  $\delta r$  Рис.23.

Рис.23 показан результат для расчета с двумя сериями параметров, для двух кривых, представленных на Рис.22. Обе эти функции дают оценку искомой функции распределения. Значения в максимуме распределения соответствует литературным данным для наиболее вероятного значения межслоевого расстояния в углеродных оболочечных слоистых наночастицах [2].

#### 4.3.2. Расчет зависимости межслоевых расстояний от радиуса оболочки

Предполагая статистическую природу расчетных функций распределения, оказывается возможным оценить некоторые физические характеристики слоистой структуры. Функцию, представленную на Рис.23  $P(\delta r)$  можно интерпретировать как распределение межслоевых расстояний, т.е.:

$$P(\delta r) = \delta r g(\delta r); \quad g(\delta r) = \frac{dM(\delta r)}{d\delta r} \quad (4.3.2.1.)$$

здесь  $g(\delta r)$  это функция плотности, когда  $M(\delta r)$  - среднее число межслоевых расстояний, попадающих в  $\delta r + d\delta r$  —  $\delta r$ . Используя эти определения можно рассчитать средний радиус частицы  $\langle R(\delta r) \rangle$ , вводя следующие соотношения:

$$\langle R(\delta r) \rangle = \langle M(\delta r) \rangle \langle \delta r \rangle \quad (4.3.2.2.)$$

где

$$\langle \delta r \rangle = \int_0^{\delta r} P(\delta \tau) d\delta \tau \quad (4.3.2.3.)$$

и

$$\langle M \rangle = \int_0^{\delta r} \frac{P(\delta \tau)}{\delta \tau} d\delta \tau \quad (4.3.2.4.)$$

Здесь  $\delta \tau$  - переменная интегрирования и  $P$  обозначает распределение, представленное на Рис.23. Результаты расчета с использованием уравнений (4.3.2.4., 4.3.2.3., 4.3.2.2.) представлены на Рис.24.

Видно, что полученные зависимости, представленные на Рис.24 монотонно растут до тех пор, пока не выходят на насыщение, напоминая несколько расплывшуюся функцию ступеньки.

Функции  $\langle R(\delta r) \rangle$ , обладающие сходной формой, были получены и исследованы в работе [24] для спирально закрученной слоистой углеродной частицы (расходящаяся спираль), моделированной с помощью метода функционала плотности и, экспериментально, методами просвечивающей электронной микроскопии для слоистой углеродной, модифицированной как электронным пучком, так и термическим отжигом [1].

Следует заметить, что функции ступеньки, полученные в [24] были несколько менее размыты по сравнению с Рис.24. Однако, центральная часть кривых, представленных в [24] сдвинута в область меньших значений  $\delta r$ . Положение центральной части отличается от среднего значения, приведенного в работе [2] для идеальной слоистой углеродной частицы. Функция ступеньки, представленная на Рис.24 более размыта и центры зависимостей сдвинуты в область больших межслоевых расстояний.

Если использовать размытие функции  $\langle R(\delta r) \rangle$  как критерий спиральности внутренней структуры слоистой углеродной частицы, поскольку как было показано на примере модельной частицы [24], размытие присуще закрученной слоистой углеродной частице, оказывается возможным высказать предположение о том, что Рис.24 представляет доказательство обилия расходящихся спирально закрученных слоистых углеродных частиц. Эти частицы могут быть переходными между “идеальными” закрученными слоистыми углеродными частицами и плоским графеном. Эти формы углерода отличаются от ранее исследованных форм нами ранее и, по-видимому, имеют немного другую структуру, проявляя меньшую степень сжатия межслоевых расстояний в центральной части.

По главе можно сделать следующие выводы. Модельная функция распределения Брэгговских углов в слоистой углеродной частице хорошо подгоняет экспериментальные данные. Распределение межслоевых расстояний в слоистой углеродной частице создает отрицательную перекошенность картины рентгеновской дифракции в области наиболее интенсивного пика. Примененный статистический подход позволил рассчитать зависимость среднего радиуса оболочки  $\langle R \rangle$  как функцию межслоевого расстояния, что позволило сравнить с экспериментальными данными других авторов. В первую очередь, было выполнено сравнение с результатами компьютерного моделирования методом функционала плотности. Сравнение позволяет выявить разницу в поведении межплоскостных расстояний частиц, сформированных различными технологиями.



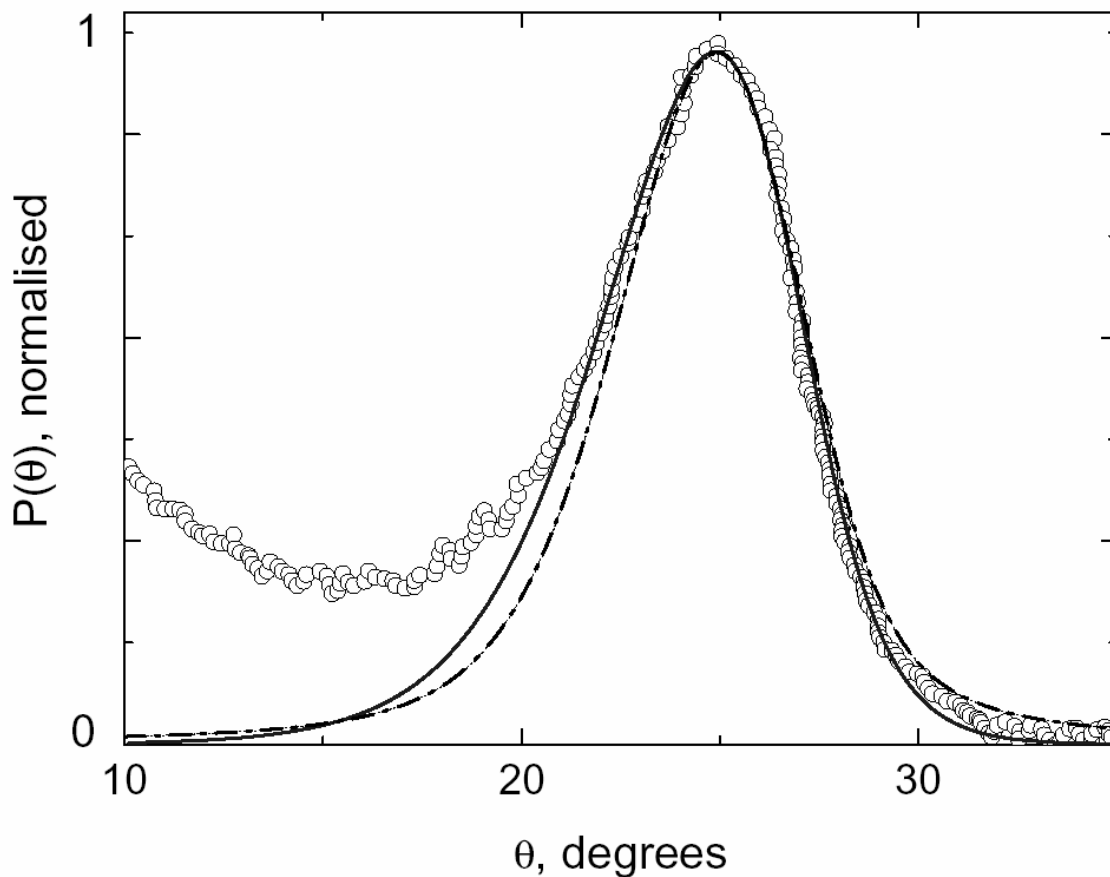


Рис.22. Пустые кружки - зависимость интенсивности рентгеновской дифракции от угла. Зависимость измерена для наиболее интенсивного пика, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ . По данным работы [2] пустые кружки относятся к наноалмазам, отождженным в вакууме 10 минут при температуре  $1500^\circ\text{C}$ .

Подгонка (4.3.1.2) после подстановки уравнения (4.3.1.3.) показана штрих-пунктиром, подгоночные параметры  $A = 3.171 \pm 0.16$  нормализованных единиц,  $\theta_{B0} = 24.88 \pm 0.011^\circ$ ,  $\theta_{B\lambda} = 50.171 \pm 0.275^\circ$ ,  $\sigma = 3.81 \pm 0.062^\circ$ . Сплошной линией показан результат расчета с помощью уравнения (4.3.1.3.) после подстановки  $\theta = \theta_b$ , набор подгоночных параметров для этого случая  $A = 3.171 \pm 0.0136$  нормализованных единиц,  $\theta_{B0} = 24.264 \pm 0.004^\circ$ ,  $\theta_{B\lambda} = 50.171 \pm 0.275^\circ$ ,  $\sigma = 5.298 \pm 0.030^\circ$ .

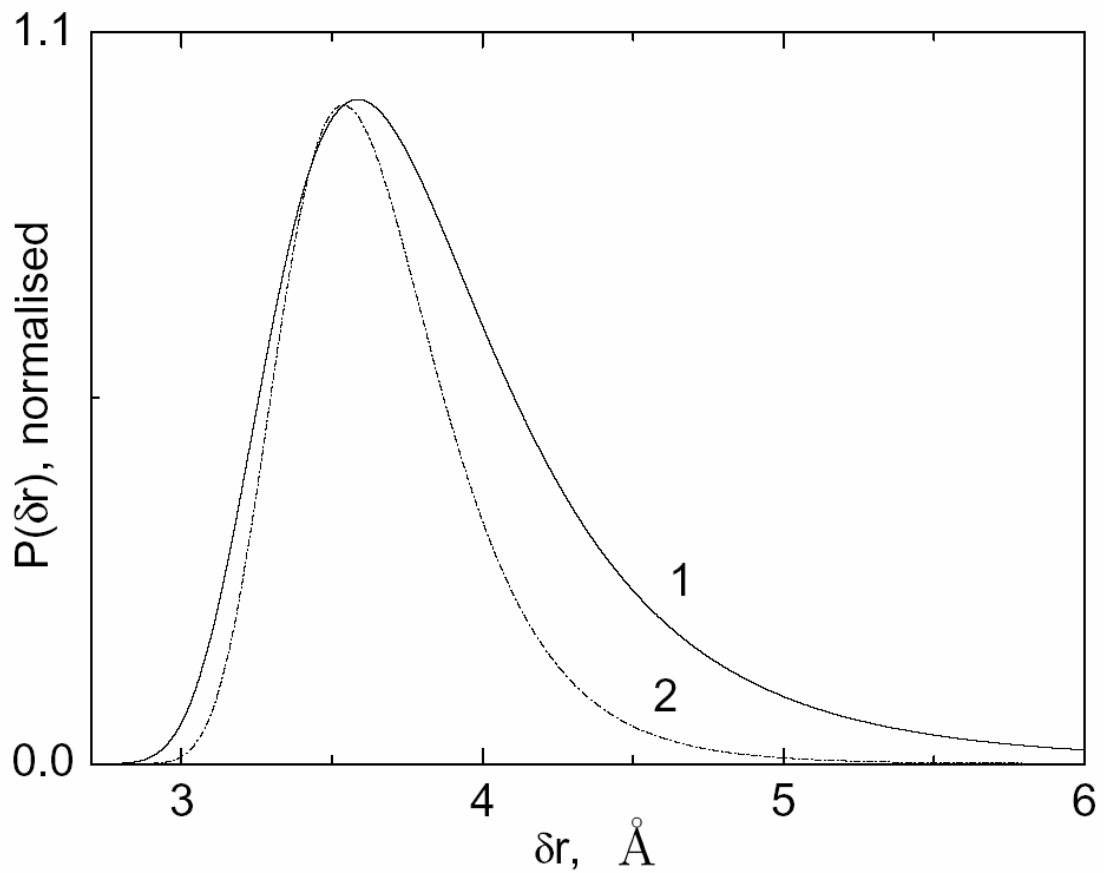


Рис.23. Распределение межслоевых расстояний в слоистой оболочечной углеродной частице.

Контур (1) соответствует кривой Рис.22, представленной сплошной линией, после конверсии углов дифракции в межслоевые расстояния, как описано в тексте. Контур (2) – то же самое, но для кривой, построенной на Рис.22 штрих-пунктиром.

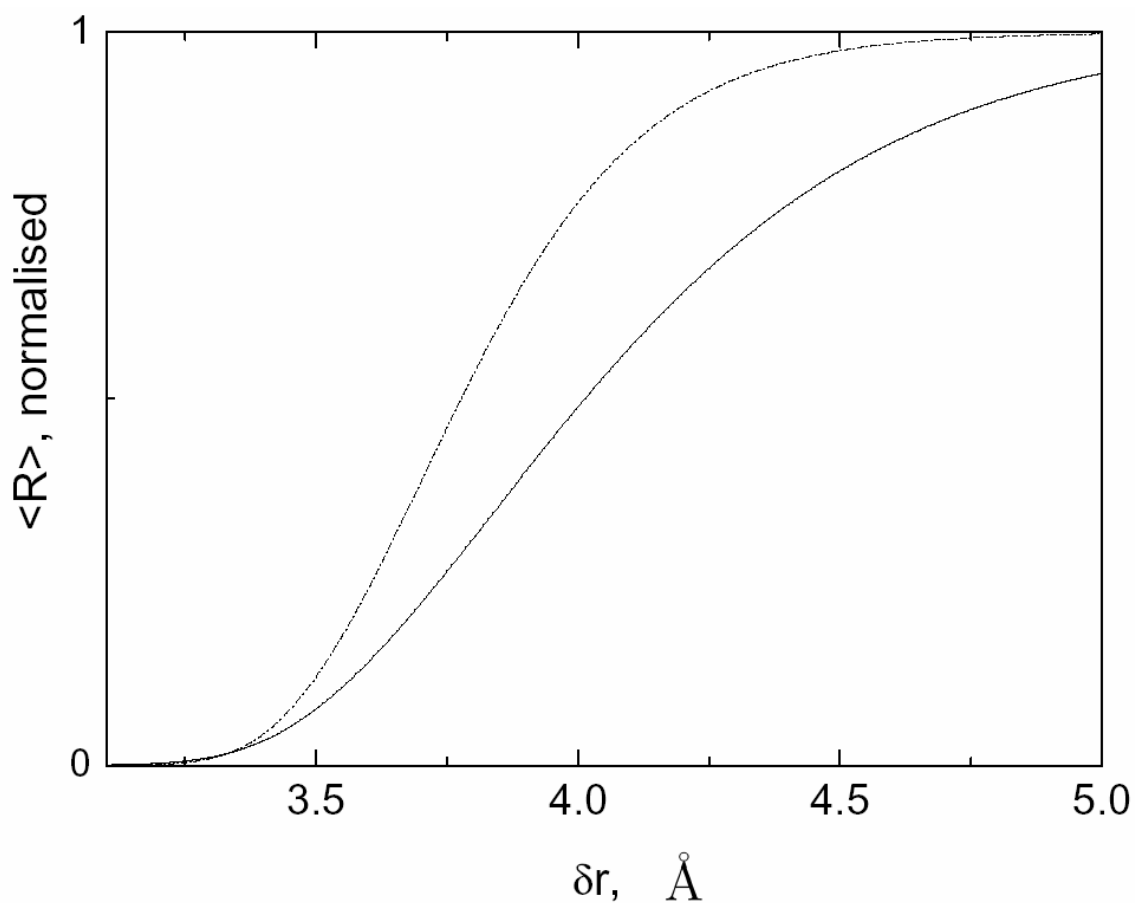


Рис.24. Кривые 1 и 2 показывают изменение среднего радиуса слоистой частицы  $\langle R \rangle$  от межслоевого расстояния  $\delta r$ , как было рассчитано с помощью выражений (4.3.2.4, 4.3.2.3, 4.3.2.2.) при подстановке в них функций, представленных на Рис.23 (контур 1 (сплошная линия) и контур 2 (штрих-пунктир)).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует заметить, что на начало исследования в литературе не было данных о моделировании отжига наноалмаза, приводящего к формированию спироидов. Однако, примерно через год после публикации работы автора диссертации [17] вышла публикация [36], в которой делаются подобные выводы, но не содержится ссылки на работу [17]. Результаты работы [36] подтверждают достоверность и значимость полученных в настоящей диссертационной работе данных и наш приоритет.

Результаты исследования могут быть использованы при разработке технологии получения спиральных углеродных спироидов в лабораторных экспериментах.

Кроме того, исследование представляет ценность для понимания процессов, происходящих при структурных переходах между различными сферическими углеродными наночастицами.

Данное диссертационное исследование впервые описывает процесс трансформации наноалмаза в спиральные углеродные наночастицы при его нагревании. Этот результат можно рассматривать как подтверждение условной обратимости структурного перехода между  $sp^2$ - и  $sp^3$ -модификациями сферических углеродных нанокластеров.

Перспективным для дальнейшего исследования является вопрос о том, вероятность образования какого из двух "типов" сферических слоистых углеродных наночастиц выше - полиэдрических или округлых. Представленные в третьей главе наночастицы скорее напоминают структуру фуллеренов и наличие больших граней, однако число пятиугольников и других многоугольников, составленных из атомов углеродной сетки, нехарактерно для классических фуллеренов. Лист графена, плоская структурная модификация углерода, состоит только из шестиугольников. Многоугольники, представленные в структуре наблюдаемых в работе спиральных углеродных наночастиц, отличные от шестиугольника,

формируют кривизну поверхности и являются геометрической причиной "закрученности" наночастиц. Поэтому исследовавшиеся в работе спироиды, по сравнению с "идеальными" фуллеренами и слоистыми сферическими частицами, являются более внутренне напряженными, что является следствием вариаций длин связей и валентных углов.

Спироиды могут быть перспективной альтернативой фуллеренам, если рассматривать их в качестве нанокапсул для доставки лекарств. В случае спироидов, весьма перспективным представляется заполнение их внутреннего пространства действующим веществом (лекарством). Молекулы лекарства адсорбируются на стенке спироида. В этом случае работает ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул лекарства с системой  $\pi$  электронов спироида. Это взаимодействие является слабым, что обеспечивает десорбцию при повышении температуры, происходящем при попадании такой нанокапсулы в организм пациента. Такой способ приготовления и доставки препаратов мог бы оказаться более эффективным по сравнению с уже известными.

Некоторые исследователи предполагают возможность создания новых литий-ионных аккумуляторов на основе спиральных углеродных наночастиц. Действительно, наличие протяженного "канала" внутри спироида, в который можно было бы инкапсулировать атомы металла, позволяет сделать такое предположение [36]. Кроме того, такие кластеры можно использовать при создании сенсоров. Поскольку электрическое сопротивление кластеров зависит от количества адсорбированных атомов, а эффективность адсорбции эффективнее для спироидов.

Слоистая углеродная наночастица при облучении пучком электронов высокой энергии заметно сжимается без искусственного повышения давления. Вероятно, "спиральность" может играть ключевую роль в механизме сжатия и зародышеобразования алмаза, наблюдавшегося в работе [1].

По работе можно сделать следующие основные **выводы**:

- При проведении численного моделирования выявляется многообразие форм нанокластеров углерода, в которые трансформируется нанокристалл алмаза при отжиге.
- Среди этих форм выявлено разнообразие слоистых спирально-закрученных кластеров, образующихся при отжиге наноалмаза.
- В образовавшихся при моделировании спиральных частицах шаг спирали зависит от радиуса, изменяясь от минимального значения в ее центральной части и достигая максимума на ее периферии.
- Предложен метод, позволяющий выполнить сравнение радиального расположения атомов в слоистых спирально-закрученных кластерах, образующихся при моделировании отжига наноалмаза и в лабораторном эксперименте.
- Слоистые спирально-закрученные кластеры с незамкнутой внешней оболочкой могут абсорбировать большее число атомов (молекул), чем идеальные слоистые частицы с замкнутыми оболочками.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Banhart F., Ajayan P.M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation // Nature. 1996. V. 382. P. 433-435.
- [2] Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N., Brydson R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy.// J. Appl Phys. 2005.V.97. P. 074302-1-074302-16.
- [3] Fugaciu F., Herman H., Seifert G. Concentric-shell fullerenes and diamond particles: a molecular-dynamics study// Phys. Rev. B. 1999. V. 60 P. 10711-10744.
- [4] Lee G.D., Wang C.Z., Yu J., Yoon E., Ho K.M. Heat-induced Transformation of nanodiamond into a tube-shaped fullerene: A molecular dynamics simulation//Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 265-701.
- [5] Los J.H., Pineau N., Chevrot G., Vignoles G., Leyssale J. Formation of multiwall fullerenes from nanodiamonds studied by atomistic simulations// Phys. Rev. B. 2009. V.80. P.155420-155425.
- [6] Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. 1990. V.42. P. 9458-9471.
- [7] Brenner D.W. Erratum: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B.1992. V. 46. P. 1948.
- [8] Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2879-2882.
- [9] Smith R. Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces Theory, Simulation and Applications. Cambridge University Press. 1997. 309 p.

- [10] Yastrebov S., Smith R. Growth of amorphous carbon films by carbon atom bombardment in the energy range 10–500 eV // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 180. P. 145-152.
- [11] Horsfield A.P. Efficient ab initio tight binding // Phys.Rev.B. 1997.V.56. P. 6594-6602.
- [12] Kenny S.D., Horsfield A.P., Fujitani H. Transferable atomic-type orbital basis sets for solids // Phys.Rev.B. 2000.V.62. P. 4899-4905.
- [13] Kenny S.D., Horsfield A.P. Plato: A localised orbital based density functional theory code // Comput. Phys. Commun.2009.V.180.P. 2616-2621.
- [14] Soin P., Horsfield A.P., Nguyen-Manh D. Efficient self-consistency for magnetic tight binding // Comput. Phys. Commun.2011.V.182. P.1350-1360.
- [15] Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // Phys.Rev.Lett. 1985. V.55.P.2471-2474.
- [16] CPMD. 2013. Режим доступа: свободный <http://www.cpmd.org/> (дата обращения 22 декабря 2013 года).
- [17] Yastrebov S., Smith R., Siklitskaya A. Evolution of nanodiamond clusters in the interstellar medium // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2010.V. 409. P. 1577-1584.
- [18] Boriskino, Meteorological bulletin Database//John. W. Valey. 2006. Режим доступа: свободный <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?code=5112> (дата обращения: 1 октября 2013 года).
- [19] Fisenko A.V., Verchovsky A.B, Semenova L.F, Pillinger C.T. Noble gases in the grain-size fractions of presolar diamond from the Boriskino CM2 meteorite. // Geochem. Int. 2004. V. 42. P. 708–719.
- [20] Verchovsky A. B., Ott U., Marosits E., Karczemska A., Kozanecki M., Szurgot A.V., Fisenko M., Semenova L.F. Meteoritic Nanodiamond: A micro-Raman Spectroscopical Overview // Lunar and Planetary Science. XXXIX. 2008. Режим доступа: свободный <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2008/pdf/1201.pdf> (дата обращения: 1 октября 2013 года)



- [21] Tohei T., Kuwabara A., Oba F., Tanaka I. Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations. // *Phys. Rev. B*. 2006. V.73. P. 064304-064310.
- [22] Yastrebov S., Smith R. The contribution of carbon nanoparticles to the interstellar optical extinction// *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2009. V. 395. P. 401-409.
- [23] Сиклицкая А.В., Ястребов С.Г., Smith Roger Статистический анализ межатомных связей и межслоевых расстояний в спиральной углеродной луковичной структуре с переменным шагом // *Письма в ЖТФ*. 2012. т.38. С.44-52.
- [24] Siklitskaya A., Yastrebov S., Smith R. Variable step radial ordering in carbon onions // *Diamond Relat. Mater.* 2013. V.32. P. 32-35.
- [25] Siklitskaya A., Yastrebov S., Smith R. Structure-induced negatively skewed x-ray diffraction pattern of carbon onions // *J. Appl. Phys.* 2013. V.114. P. 134305 - 134305-4.
- [26] Hua X., T. Çagin, J. Che, Goddard III W. A. QM(DFT) and MD studies on formation mechanisms of C<sub>60</sub> fullerenes//*2000 Nanotechnology*. 2000. V. 11 – P. 85–88.
- [27] Osipov V.Yu., Enoki T., Takai K., Takahara K., Endo M., Hayashi T., et al. Magnetic and high resolution TEM studies of nanographite derived from nanodiamond. // *Carbon*. 2006. V.44. P. 1225-1234.
- [28] Ozawa M., Goto H., Kusunoki M., Osawa E. Continuously growing spiral carbon nanoparticles as the intermediates in the formation. of fullerenes and nano-onions// *Journ. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 7135-7138.
- [29] McKenzie D. R., Muller D., Pailthorpe B. A. Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon// *Phys. Rev. Lett.* 1991. V.67. P.773–776.
- [30] Qin Z., MingZhi W., Li YanGuo, YuCheng Zh, LiangHua Z. Fabrication of onion-like carbon from nanodiamond by annealing.// *China Ser. E-Tech. Sci.* 2009. V.52.P.3683-3689.

- [31] Tomita S., Burian A., Dore J. C., LeBolloch D., Fujii M., Hayashi Sh. Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: X-ray diffraction studies.// Carbon. 2002. V.40.P.1469-1474.
- [32] Ida T., Shimazaki S., Hibino H., Toraya H. Diffraction peak profiles from spherical crystallites with lognormal size distribution.// J. Appl. Cryst. 2003. V.36. P.1107–1115.
- [33] Aleksenskii A. E., Baidakova M. V., Vul' A. Ya., Siklitskii V. I. The Structure of Diamond Nanoclusters // Phys. Solid State. 1999. V.41. P. 668-671.
- [34] Robertson H.T., Allison D.B. // PLoS ONE. 2012.V. e37025. P. 1-7.
- [35] Lipson H., Steeple H. Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns. Macmillan Publishers Ltd., 1970, 344 p.
- [36] Ganesh P. , Kent P. R. C. , Mochalin V. Formation, characterization, and dynamics of onion-like carbon structures for electrical energy storage from nanodiamonds using reactive force fields //J. Appl. Phys. 2011.V.110. P.073506-073506-8.
- [37] Robertson J., O'Reily E.P. Electronic and atomic properties of amorphous carbon //Phys.Rev.B.1987. V.35. 2946-2957.
- [38] V. I. Merkulov, Douglas H. Lowndes, G. E. Jellison, Jr., A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy // Appl. Phys. Lett., 1998, V. 73, pp.2591-2593.
- [39] JenFung Chang, WenChi Hwang, ChiouTing Guo, HengYih Ueng, TaiFa Young, KuoHsuan Sun, JennShyong Hwang, Application of Diamondlike Carbon Film to Phasechange Optical Recording Discs // Jpn. J. Appl. Phys., 2001, Part 1, V.40, 1267-1271.
- [40] G. Compagnini, U. Zammit, K. N. Madhusoodanan, G. Foti, Disorder and absorption edges in ion-irradiated hydrogenated amorphous carbon films // Phys. Rev., 1995, B, V. 51, pp. 11168-11171.
- [41] D. Dasgupta, F. Demichelis, C. F. Pirri, A. Tagliaferro, p bands and gap states from optical absorption and electron-spin-resonance studies on amorphous

carbon and amorphous hydrogenated carbon films // Phys. Rev. B, 1989, V. 40, pp.1647 -1651.

[42] В.И. Иванов-Омский, А. Таглиаферро, Г. Фанчини, С.Г. Ястребов, Плотность состояний аморфного углерода и ее модификация отжигом // ФТП, 2002, т.36, вып.1, стр.117-123.

[43] В.И. Иванов-Омский, А.В. Толмачев, С.Г. Ястребов, Оптические свойства пленок аморфного углерода, выращенного при магнетронном распылении графита // ФТП, 2001, т.35, вып.2, стр.227-232.

[44] S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, Carbon clusters in amorphous hydrogenated carbon // J Non-Cryst Solids, 1998, v.230, Part A, pp. 622-626.

[45] V.I. IvanovOmskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmatchev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov, Diamond nanocrystals in hydrogenated amorphous carbon grown by ion sputtering of graphite // Phil.Mag. B, 1997, v.76, pp. 973-978.

[46] V.I. IvanovOmskii, A.B. Lodygin, Yastrebov SG, Carbon and copper clusters in diamond-like carbon, Mol.Mat.,1996, v. 8, pp. 95-98.

[47] V.I. IvanovOmskii, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov, T.K. Zvonariova, Carbon clusters growth under ion sputtering of graphite // Mol.Mat., 1996, v. 8, pp. 99-102.

[48] V.I. IvanovOmskii, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov, Optical absorption of amorphous carbon doped with copper // Phil.Mag.B., 1996, v.73, pp. 715-722.

[49] В.И. Иванов-Омский, И.Н.Криворотов, С.Г. Ястребов Аморфный гидрогенизированный углерод, легированный медью: Спектральная интерферометрия // ЖТФ, 1995 т. 65 вып. 9, стр.121-135.

[50] В.И. Иванов-Омский, М.И. Абаев, С.Г. Ястребов Электрические и оптические свойства аморфного углерода, легированного медью // Письма в ЖТФ, 1994, т. 20, вып. 11, стр.61-67.

- [51] V.I. Ivanov-Omskii., M.I.Abaev, S.G.Yastrebov Optical properties of amorphous carbon doped with copper // MRS Symposium Proceedings Series , 1994 v.349, pp. 525-528.
- [52] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmatchev., S.G.Yastrebov, A.A Suvorova, Optical and TEM Study of Copper-Born Clusters in DLC // J. Chem. Vapor Dep., 1997, v.5, N3, pp.188-197.
- [53] С.Г.Ястребов, А.Рихтер, В.И.Иванов-Омский Фотолюминесценция слоев аморфного углерода, выращенных лазерной абляцией графита // ФТП, 2003, т. 37, N10,стр.1193-1196.
- [54] С.Г.Ястребов, Т.Аллен, В.И.Иванов-Омский, В.Чан, С.Жукотински Оптические свойства пленок аморфного углерода, осажденных из плазмы тлеющего разряда // ПЖТФ, 2003, т.29. N20, стр.49-57.
- [55] S.G.Yastrebov Density of states of amorphous carbon // NATO Science Series, 2002,V.II/91, стр.57-54.
- [56] M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films // Journ. Appl. Phys. 1997, V. 81, pp. 139-145.
- [57] Gaspari F., Kruzelecky RV., Lim P.K., Sidhu L.S., Zukotynski S. Luminescence in hydrogenated amorphous carbon films grown by dc saddle-field glow-discharge decomposition of methane // J. Appl. Phys. 1996. V.79. N 5. P. 2684-2688.
- [58] Аморфные полупроводники, под ред. М.Бродски, М.: Мир, 1982,420с.
- [59] N. Savvides Optical constants and associated functions of metastable diamondlike amorphous carbon films in the energy range 0.5-7.3 eV //Journ. Appl. Phys, 1986, v. 59, Issue 12, pp. 4133-4145
- [60] J.A. Van Vechten, D.A. Keszler. Structure of laser-pulse-plasma-induced carbon clusters: Explanation of the magic numbers // Phys. Rev. B, 1987, V. 36, pp. 4570- 4573.

## Приложение 1

Программа расчета интеграла с использованием квадратурной формулы Гаусса (часто используется в работе при проведении численных оценок)

FUNCTION BGAUSS(F,A,B) – подпрограмма расчета интеграла функции F методом Гаусса по 9 точкам. A и B нижний и верхний пределы интегрирования, соответственно.

```
FUNCTION BGAUSS(F,A,B)
Implicit Real*8(A-H,O-Z)
REAL*8 T(9),W(9),X(9),A,B,S,SUM,BGAUSS,F
External F
C   Write(*,*) 'BGauss'
C
T(1)=-0.968160239507626D0
T(2)=-0.836031107326636D0
T(3)=-0.613371432700590D0
T(4)=-0.324253423403809D0
T(5)=-0.D0
T(6)=0.324253423403809D0
T(7)=0.613371432700590D0
T(8)=0.836031107326636D0
T(9)=0.968160239507626D0
C
W(1)=0.081274388361574D0
W(2)=0.180648160694857D0
W(3)=0.260610696402935D0
W(4)=0.312347077040003D0
W(5)=0.330239355001260D0
W(6)=0.312347077040003D0
```

W(7)=0.260610696402935D0

W(8)=0.180648160694857D0

W(9)=0.081274388361574D0

SUM=0.D0

DO 1 I=1,9

X(I)=(T(I)\*(B-A)/2.D0)+(A+B)/2.D0

S=W(I)\*F(X(I))

SUM=SUM+S

1 CONTINUE

BGAUSS=SUM\*(B-A)/2.D0

C

RETURN

END

C

## Приложение 2

Улучшение точности расчета интеграла методом Гаусса

Программа Cgauss(F,A,B,Eps,Sum, Imax,Param) – подпрограмма расчета интеграла функции F методом Гаусса. A и B нижний и верхний пределы, Sum – результат интегрирования с задаваемой абсолютной точностью EPS, Imax- максимально допустимое число итераций, Param – достигнутая абсолютная точность за Imax число итераций.

```
Subroutine Cgauss(F,A,B,Eps,Sum, Imax,Param)
  Implicit Real*8(A-H,O-Z)
  External F
C   Write(*,*) 'CGauss'
  Aold=A
  Bold=B
C
  Sumold= BGAUSS(F,A,B)
C
  N=2
1   Sum=0.d0
  A=Aold
C
  StepB=(Bold-Aold)/N
  Do i=1,N
  B=A+StepB
C
  Sum= Sum+Bgauss(F,A,B)
C
  A=B
  B=B+StepB
  End Do
  Param= Abs(Sum-Sumold)
```

```

      If (Abs(Sum-Sumold).Lt.Eps) Return
      If (N.Gt.Imax) then
C   Iff=-5
      Return
      End If

      Sumold=sum
      N=N+1
      Go to 1
      End
C

```

### Приложение 3

Подпрограмма восполнения таблично заданной функции методом сплайн-интерполяции

Здесь XA, YA – массивы размера N, содержащие точки таблично заданной функции (интервал определения функции характеризуется начальным и конечным значением), Y2A – рабочий массив размера N, X- произвольная точка на интервале определения функции, Y- сплайн-интерполированное значение функции в точке X.

```

      SUBROUTINE SPLINT(XA,YA,Y2A,N,X,Y)
      Implicit Real*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION XA(N),YA(N),Y2A(N)
      KLO=1
      KHI=N
1   IF (KHI-KLO.GT.1) THEN
      K=(KHI+KLO)/2
      IF(XA(K).GT.X)THEN
      KHI=K

```



```

ELSE
  KLO=K
ENDIF
GOTO 1
ENDIF
H=XA(KHI)-XA(KLO)
IF (H.EQ.0.) PAUSE 'Bad XA input.'
A=(XA(KHI)-X)/H
B=(X-XA(KLO))/H
Y=A*YA(KLO)+B*YA(KHI)+
* ((A**3-A)*Y2A(KLO)+(B**3-B)*Y2A(KHI))*(H**2)/6.D0
If(Y.lt.0) Write(*,*) '***',X,Y
RETURN
END

```

C