

МОДЕЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗ/ГРАФИТ

¹Юрьев Г.С., ²Маренкин С.Ф., ³Косов А.В.

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

³Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск

yurjev@mail.ru

Известна луковичная структура сферических наночастиц, состоящих из остова со структурой алмаза и оболочки со структурой графита [1, 2]. На основе экспериментальных дифракционных отражений поликристаллических луковичных наночастиц была предложена [3, 4] их пространственная структура из упомянутых остова и оболочки, причем оболочка представлена из предполагаемых сферических графеновых слоев. При этом размер нанолуковиц представлен ≈ 50 А, остова ≈ 15 А, оболочки ≈ 35 А и расстояния между слоями в оболочке ≈ 3 -3.5 А. Наличие графеновых слоев в наноалмазе не дифракционным методом также было подтверждено [5]. В связи с такой моделью структуры луковиц нами предпринята попытка рассчитать дифракционную картину аналогичных луковиц, но без наличия графеновых слоев,

Координаты атомов нанокристаллических частиц (алмаза, графитов) рассчитывались нами в соответствии с параметрами элементарных ячеек алмаза [6] и графита [7], координат и позиций атомов в них, а также пространственным группам симметрии. При этом в соответствии с конкретным размером нанокристалла (НК) элементарная ячейка транслировалась по осям (x, y, z). Координаты атомов НК позволяли рассчитать согласно атомному радиусу ($r_c = 0.77$ А в случае алмаза, $r_c = 0.71$ А в случае графита) параметры координационных сфер (КС), т.е. радиусы (расстояние от КС до атома, выбранного за центральный в нанокристалле), число атомов в КС, а также число атомов в НК, ограниченном конкретной КС. Атомный радиус был необходим для расчета радиусов КС и числа атомов в них. При определении принадлежности атомов к конкретной КС учитывалось, что каждый предыдущий атом окружался описанной сферой относительно центрального атома и, если последующий атом с его радиусом касался этой сферы, то он относился к числу атомов КС. В случае же, если последующий атом не касался этой описанной сферы, то он относился к следующей по порядку КС.

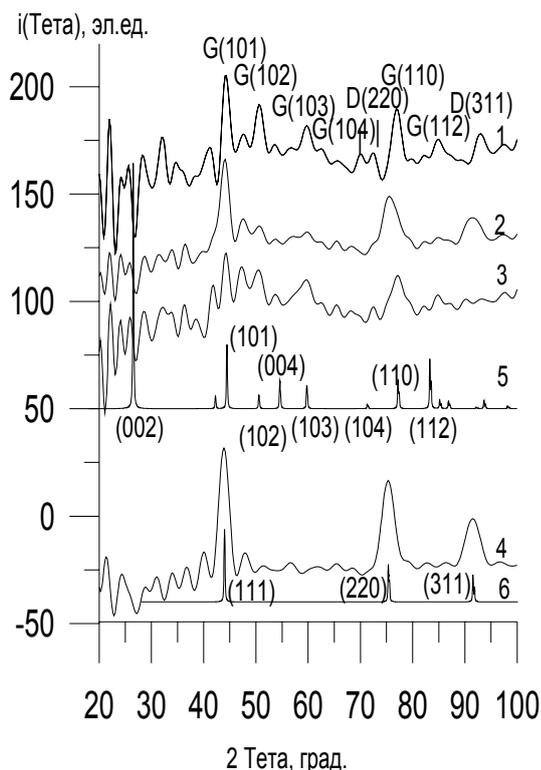
В нашем случае структура сферической двухфазной нанокристаллической частицы представлялась как состоящая из атомов остова (алмаз) с его КС и атомов оболочки (графит) с ее КС. Координаты атомов и параметры КС сферических НК необходимых размеров остова и оболочки, как полой частицы, предварительно рассчитывались (см. выше). При этом выбирались примерно одинаковыми размер остова (радиус последней КС) и внутренний размер оболочки (разница составляла не более + 0.5 А).

В соответствии с координатами атомов рассчитывалась интерференционная часть дифракционной картины НК. Расчет осуществлялся согласно уравнению Дебая (1915 г.) [8]:

$$I(s) = \sum_i^N \sum_j^N f_i(s)f_j(s) \sin sr_{ij}/sr_{ij} = \sum_{i=j}^N f_i^2(s) + 2 \sum_{i \neq j}^N f_i(s)f_j(s) \sin sr_{ij}/sr_{ij}; \quad i(s) = \sum_i^N f_i(s)f_j(s) \sin sr_{ij}/sr_{ij} \quad (1),$$

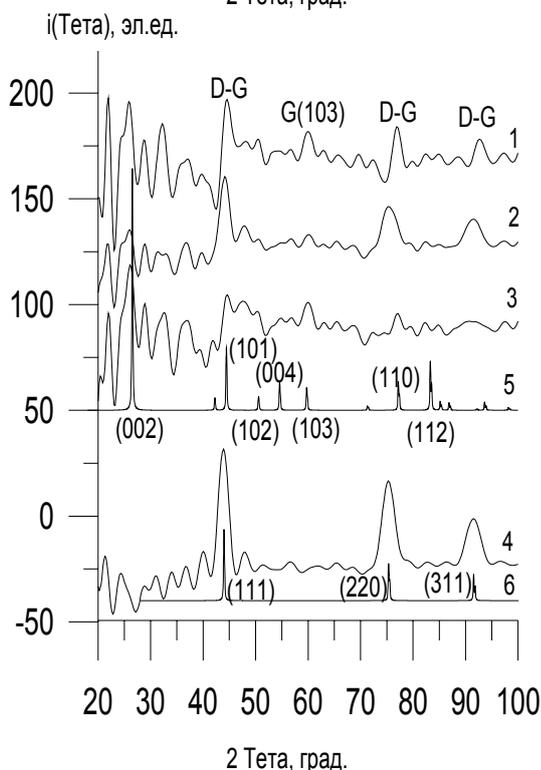
где $I(s)$ –дифракционная картина представлена из двух составляющих дифракции - на атомах в состоянии газа и на атомах расположенных в пространстве на межатомных расстояниях, т.е. $i(s)$; $f(s)$ -атомный фактор рассеяния, $s = (4\pi/\lambda) \sin\theta$, Å^{-1} ; θ^0 -половина брегговского угла дифракции, r_{ij} –расстояния между атомами; $i(s)$ –интерференционная часть дифракционной

картины (или $i(\Theta)$). Интерференционные части различных сферических наночастиц сравнивались между собой. Наночастицы отличались по их размерам, размерам остова и оболочки, а также по количеству атомов в них.



На рис. 1 (вверху) приведены рассчитанные картины $i(s)$ для двухфазной сферической наночастицы и ее составляющие - картины остова алмаза и оболочки графита ($P6_3/mmc$).

Рис. 1. Теоретически рассчитанные интерференционные картины: 1 - нанокристаллической частицы двухфазной структуры состоящей из остова алмаза и оболочки графита; 2 - аддитивного сложения картин остова и оболочки; 3 - оболочки графита (пустотелой); 4 - остова; 5 - дифракция поликристаллического графита; 6 - дифракция поликристаллического алмаза.



Для одинаковой рассеивающей способности атомов в остова и в оболочке двухфазной частицы размера $r = 25.60 \text{ \AA}$ было взято в них количество атомов примерно равное. Согласно рассчитанной интерференционной картине двухфазных наночастиц с остовом алмаза $r = 18.08 \text{ \AA}$ из 1-19 КС с 4379 атомами и оболочкой графита $r = 19.01 - 25.60 \text{ \AA}$ из 21-30 КС с 4676 атомами (см. рис.1, вверху) был сделан вывод о присутствии в интерференционной картине отражений (220), (311) остова алмаза среди отражений оболочки графита. Расстояния между КС было $0.67 - 0.75 \text{ \AA}$. Отметим, что в картине при аддитивном сложении картин остова и оболочки, т.е. при независимой дифракции остова и оболочки, не наблюдалось отражений алмаза, поскольку отсутствуют межатомные расстояния остова-оболочка, интерференция на которых может проявиться только при наличии единого континуума остова-оболочка. Следовательно, в картине двухфазной частицы отражения, ответственные за межатомные расстояния остова-оболочка проявляются при определенном соотношении количества атомов в остова и оболочке. Картины были рассчитаны на основе координат атомов, согласно которым получены межатомные расстояния, использованные в ур. (1). В картине двухфазной частицы отражение остова (220), (311) проявляется более дискретным, указывая на то, что двухфазная частица представляет собой единый континуум из

остова и оболочки, т.е. кентавр [9] – сращенные две различные фазы углерода.

Примерно равное количество атомов в остова и оболочке достаточно для проявления в интерференции отражений остова на средних дифракционных углах в едином континууме

остов-оболочка. Разница между картиной двухфазной частицы и картиной аддитивного сложения картин остова подтверждает наличие остова в двухфазной частице согласно положению отражений остова (220), (311).

Для более яркого проявления в интерференционной картине двухфазной частицы отражений остова алмаза на фоне отражений оболочки графита было уменьшено количество КС в оболочке путем их извлечения. Например, отсутствовали КС в оболочке через одну. На рис. 1 (внизу) приведены рассчитанные интерференционные картины сферических двухфазных наночастиц размера $r=25.60$ Å, размера остова $r=18.08$ Å алмаза из 1-19 КС с 4379 атомами и размера оболочки графита $r=19.75-25.60$ Å из 22, 24, 26, 28, 30 КС с 2724 атомами, в которых пропущены через одну КС в оболочке графита. Расстояния между КС было $r=1.41-1.46$ Å. В этом случае интенсивность отражений была в картине двухфазной наночастицы заметно больше, чем в картине оболочки, по причине заметно большего количества атомов остова, чем атомов в оболочке, что позволило проявиться дискретным отражениям от усредненных межатомных расстояний (D-G), связывающих остов и оболочку (рис. 1, внизу).

На интерференционных картинах таких двухфазных частиц присутствовали отражения (D-G) наряду с отражением оболочки (103). Количество атомов в остове заметно превышало количество атомов в разреженной оболочке. Это указывало на то, что, не изменяя координаты атомов в двухфазных частицах, но варьируя отношение количества атомов в остове и оболочке, реально рассчитать интерференционную часть дифракционной картины с отражениями от кристаллографических плоскостей, соответствующих ожидаемым отражениям в картине частиц. Настоящие расчеты показывают возможность моделирования картин наночастиц согласно аналитическому представлению Дебая (ур. 1).

В заключение отметим, что в работе предложена и реализована методика расчета интерференционных картин наночастиц и рассчитаны теоретические картины на основе известных представлений о пространственной структуре сферического двухфазного нанокристалла (луковицы), состоящего из остова со структурой алмаза и из оболочки графита (пустотелой частицы).

В итоге показано, что двухфазная структура сферического нанокристалла с остовом алмаза и оболочкой графита может быть обнаружена при наличии экспериментальной дифракционной картины. При этом радиусы нанокристалла, остова и оболочки должны быть $r \approx 25$ Å, $r \approx 15-18$ Å и $r \approx 19-25$ Å соответственно при неизменном межслоевом расстоянии в графите. Заметим, что настоящая работа показывает возможность определения структуры наноразмерных двухфазных кристаллов алмаз/графит без гипотетического представления графеновых слоев. На примере двухфазной наночастицы алмаз/графит, которая может служить моделью для аналогичных частиц других фаз, подтверждено реальное существование кентавров [9] сферических сростков двух различных фаз нанокристаллов.

1. F.Banhart, T.Fuller, Ph.Redlich et.al., Chem.Phys.Lett., 1997, V.269, P.349;
2. P.Weselowski, Y.Lyutovich, F.Banhart et.al., Appl.Phys.Lett, 1997, V.71, P.1948;
3. S.Tomita, M.Fujii, S.Hayashi et.al., Chem.Phys.Lett., 1999, V.305, P.225;
4. S.Tomita, A.Burian, J.C.Dore et.al., Carbon, 2002, V.40, P.1469-1474
5. ALSNews, 2004, March 31, V.239
6. JCPDS. V.6, Card 675.
7. JCPDS. V.41, No1487
8. R.W.James, The Optical Principles of the Diffraction of X-ray, Bell, London, 1950.
9. В.Я.Шевченко, О.Л.Хасанов, Г.С.Юрьев и др. Доклады Академии Наук, 2001, 337(6), 797-799