

СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ДАНИЛОВ

инженер кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
sdanilov@psu.karelia.ru

АНАТОЛИЙ ДМИТРИЕВИЧ ФОФАНОВ

доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
afofanov@psu.karelia.ru

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК*

Изучение углеродных материалов в некристаллическом состоянии и их идентификация в экспериментальных образцах дифракционными методами исследования является весьма сложной задачей, так как данные материалы обладают рентгеноаморфной картиной рассеяния и существует большое число полиморфных модификаций углерода. Основой решения данной проблемы является построение теоретических моделей различных конфигураций атомов, расчет, анализ, сравнение модельных рентгенограмм и сопоставление их с экспериментальными результатами. В работе произведена попытка применения данного подхода при исследовании углеродных нанотрубок (УНТ). Авторами построен ряд моделей УНТ различных конфигураций (по типу, длине, внутреннему радиусу, хиральности, числу слоев). Для всех смоделированных объектов рассчитаны теоретические дифракционные картины рассеяния (с использованием методики Дебая), произведен их анализ, сравнение; выявлены идентификационные признаки, позволяющие оценить ряд структурных параметров (тип, хиральность, число слоев и т. д.) УНТ в экспериментальных образцах. Дополнительно приведены результаты рентгенографических исследований образца углеродного материала, содержащего нанотрубки. Для него построена модель атомной структуры, картина рассеяния которой близка к экспериментально полученной рентгенограмме. В работе дополнительно выявлено, что при теоретических расчетах целесообразно формирование моделей смесей УНТ, различных по геометрическим характеристикам, и расчет соответствующих «усредненных» картин рассеяния. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования рентгеноструктурного анализа совместно с компьютерным моделированием при исследовании УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, компьютерное моделирование, построение атомных конфигураций, рентгенографический эксперимент, дифракционные картины

ВВЕДЕНИЕ

Задача исследования углеродных материалов в некристаллическом состоянии рентгенографическими методами далеко не тривиальна [9]. Причина в том, что из-за большого разнообразия типов связи атомов углерода и его полиморфных модификаций [10] эти материалы в некристаллическом состоянии трудно идентифицировать и тем более определить особенности структурного состояния отдельных составляющих.

Тем не менее существует принципиальная возможность идентификации различных полиморфных модификаций углерода дифракционными методами исследования [8]. Один из подходов к решению данной задачи лежит в области компьютерного моделирования атомной структуры. Он заключается в построении ряда моделей различных углеродных материалов и расчете теоретических дифракционных картин рассеяния для них [7], [9]. Выявленные на полученных картинах особенности максимумов интенсивности (форма, размытие, асимметрия, в ряде случаев смещение)

дают информацию, позволяющую проводить определение различных структурных состояний углерода в экспериментальном образце [2].

Основная цель данной работы – попытка применения данного метода к идентификации углеродных нанотрубок, а также к оценке их характеристик [2], [16] (типа, числа слоев, степени хиральности, радиуса, длины) по имеющимся рентгенограммам образцов углеродсодержащих материалов.

В данной статье:

1. Разработаны алгоритмы [3], [5] и построены модели однослойных (ОУНТ) и многослойных (МУНТ) углеродных нанотрубок различных конфигураций;
2. Проанализированы теоретические дифракционные картины рассеяния, рассчитанные для сформированных моделей;
3. Произведено сравнение рассчитанных картин рассеяния с экспериментом, выполненным для образца углеродного материала, содержащего УНТ.

Основной параметр, используемый при построении моделей УНТ, – индексы хиральности [1], [2], [3], [5], [16]. Они определяют все основные характеристики нанотрубок, а также дискретность их изменения. Заметим, что невозможно существование УНТ абсолютно произвольных конфигураций [2].

В работе были построены модельные ОУНТ, а также МУНТ двух основных наблюдаемых в эксперименте типов: «русская матрешка» и «свиток» [5], [12], [15]. Известно, что в МУНТ величина межслоевого расстояния должна находиться в допустимых для углеродных материалов (с sp^2 -гибридизацией валентных орбиталей [10]) пределах (3,354–3,600 Å). Кроме того, расстояние между двумя соседними слоями остается постоянным в пределах всей трубки лишь для пяти степеней хиральности: 0 («зиг-заг»), 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5 («кресло») [1], [5]. Соответственно, особенностями МУНТ «свиток» являются незамкнутость структуры [12], а также допустимость для него лишь пяти степеней хиральности (характеризующихся постоянством межслоевого расстояния) [1], [5]. Следует отметить, что при одинаковых внешних и внутренних радиусах число слоев у «русской матрешки» на один больше, чем у «свитка» [5].

В основе вычисления теоретических дифракционных картин рассеяния лежит известная методика Дебая по расчету порошковых дифрактограмм [6], [12]. В результате рассчитываются интенсивность рассеяния $I(S)$, S -взвешенная интерференционная функция рассеяния $H(S)$, где $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$ – длина дифракционного вектора, а также функция парного взаимодействия $D(R)$ [2], [7], [8]. При анализе полученных рентгенограмм в качестве критерия достоверности была использована функция $H(S)$, как более информативная по сравнению с распределением интенсивности [2], [5].

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ И ТИПА УНТ НА КАРТИНУ РАССЕЯНИЯ

В работе [2] было установлено, что характер изменения расстояния между соседними слоями МУНТ (постоянство, переменчивость) не оказывает какого-либо существенного качественного влияния на картину рассеяния, которое можно было бы идентифицировать по характеру пиков на $H(S)$. Поэтому для упрощения расчетов в дальнейшем производилось моделирование МУНТ с постоянным межслоевым расстоянием.

С целью анализа изменений картин рассеяния для УНТ различной длины были сформированы модели:

- ОУНТ с индексами хиральности (20, 10) (радиус $\sim 6,78$ Å), длиной от 5 до 500 Å;
- МУНТ («русская матрешка» и «свиток»), образованные из 4 слоев, с индексами хиральности внутреннего слоя (20, 10) (внутренний радиус $\sim 6,78$ Å), длиной от 5 до 500 Å.

Анализ рассчитанных дифракционных картин показал, что при изменении длины УНТ характер и положения пиков на $H(S)$ сохраняются, но интерференционный максимум при длине дифракционного вектора $S \sim 5,2$ Å $^{-1}$ (соответствует отражению графита 110) становится высоким и узким. Это, очевидно, связано с периодичностью в расположении атомов в направлениях, параллельных оси формируемой модели.

Для выявления характерных особенностей на рентгенограммах УНТ различных типов были сформированы следующие модели:

- ОУНТ типа «кресло», радиус $\sim 13,56$ Å (индексы хиральности (40, 20)), длина ~ 75 Å;
- МУНТ «русская матрешка» типа «кресло» с числом слоев, равным 4, внутренний радиус $\sim 13,56$ Å (индексы хиральности (40, 20)), длина ~ 75 Å;
- МУНТ «свиток» типа «кресло», внутренний радиус $\sim 13,56$ Å (индексы хиральности (40, 20)), внешний радиус $\sim 23,73$ Å (3 витка), длина ~ 75 Å.

Результаты расчета $H(S)$ для данных моделей (рис. 1) показывают, что по дифракционным картинам имеется возможность идентифицировать УНТ различного типа. Так, на рентгенограмме для модели ОУНТ (рис. 1a) отсутствуют максимумы, соответствующие отражениям графита типа (001) [13], наблюдаемые на дифракционных картинах для моделей МУНТ (рис. 1b и 1c).

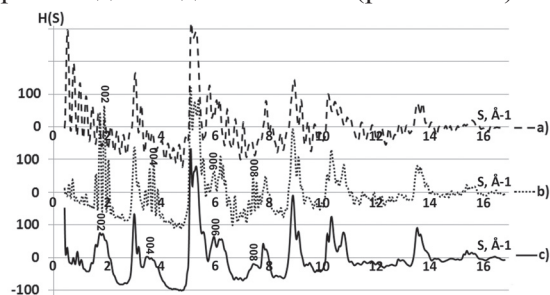


Рис. 1. Сравнение s -взвешенных интерференционных функций $H(S)$ для моделей ОУНТ (a), МУНТ «русская матрешка» (b) и МУНТ «свиток» (c)

Обратим внимание также на то, что на $H(S)$ для ОУНТ (рис. 1a) наблюдаются осцилляции с малым периодом. Причиной возникновения данных осцилляций является замкнутость структуры.

Кривая $H(S)$ для модели «русской матрешки» (рис. 1b) отличается от $H(S)$ для модели «свитка» (рис. 1c) лишь осциллирующим характером $H(S)$ [4]. Здесь возникновение осцилляций связано не только с замкнутостью структуры, но и с дискретностью изменения радиусов кривизны цилиндрических поверхностей различных слоев, что приводит к небольшому различию в расстояниях между атомами, принадлежащими разным поверхностям МУНТ «русская матрешка». Именно поэтому в МУНТ осцилляции более «упорядочены» по положению на $H(S)$.

Видно (рис. 1), что наблюдаемые на рентгенограммах осцилляции возникают лишь в замкнутых УНТ (ОУНТ и МУНТ «русская матрешка»), в то время как в незамкнутом «свитке» нет резких изменений радиуса, что приводит к отсутствию соответствующих «шумов». При этом оказалось, что чем больше радиус трубки, тем меньший период имеют осцилляции, как в ОУНТ, так и в МУНТ.

Устранить наблюдаемые на $H(S)$ осцилляции можно путем усреднения картин рассеяния [4], рассчитанных для моделей УНТ различного внутреннего радиуса. Так, были построены УНТ типа «кресло» длиной 75–100 Å в диапазоне изменения радиуса внутреннего слоя 5–15 Å: а) ОУНТ; б) МУНТ «русская матрешка», 4 слоя; с) МУНТ «свиток», 3 витка. Соответствующие «усредненные» $H(S)$ приведены на рис. 2.

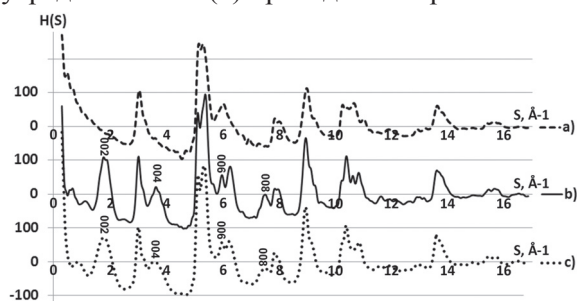


Рис. 2. Сравнение «усредненных» s -взвешенных интерференционных функций $H(S)$ для моделей ОУНТ (а), МУНТ «русская матрешка» (б), МУНТ «свиток» (с)

В результате выполненного «усреднения» (рис. 2) основные осцилляции и «шумы» уходят и можно четко определить характер и положения интерференционных максимумов. Заметим, что введенное «усреднение» влияет лишь на осцилляции и «шумы», не затрагивая характер рентгенограмм и пиков интенсивности (рис. 1).

Это позволяет однозначно отличить ОУНТ и МУНТ. Разница на «усредненных» кривых $H(S)$, рассчитанных для трубок типа «русская матрешка» и «свиток», заключается лишь в отличиях ширины пиков, соответствующих отражениям типа (001). Моделирование трубок с большим числом слоев (6 и более) и расчет картин рассеяния показал, что данная разница становится несущественна и отличить «усредненные» $H(S)$ для моделей смеси МУНТ различных типов по полученной рентгенограмме представляется затруднительным.

Как правило, в реальном эксперименте в образце присутствует очень много различных по характеристикам нанотрубок, что приводит к сглаживанию картин рассеяния и отсутствию наблюдаемых на модельных рентгенограммах осцилляций. Поэтому при усреднении $H(S)$ для различных по геометрическим характеристикам модельных нанотрубок получаются картины рассеяния, соответствующие возможным экспериментальным рентгено-

граммам от ОУНТ и МУНТ, которые могут быть использованы при их идентификации.

ВЛИЯНИЕ ХИРАЛЬНОСТИ, ВНУТРЕННЕГО РАДИУСА, ЧИСЛА СЛОЕВ УНТ НА КАРТИНУ РАССЕЯНИЯ

Для выявления идентификационных признаков на картинах рассеяния УНТ различной степени хиральности были смоделированы два граничных типа трубок: «зиг-заг» и «кресло» [1], [2], [3], [5], [16].

Для МУНТ было произведено усреднение $H(S)$ для моделей длины 100–120 Å, состоящих из 4 слоев, в диапазоне изменения радиуса внутреннего слоя 5–50 Å. Результат сравнения $H(S)$, рассчитанных для МУНТ типа «кресло» и «зиг-заг», представлен на рис. 3.

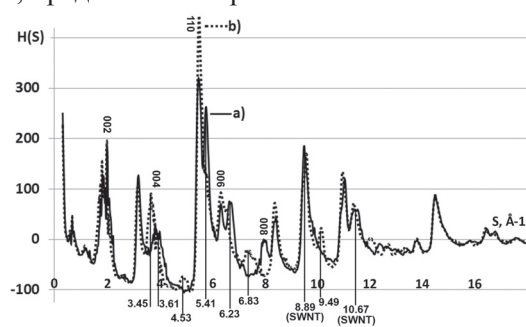


Рис. 3. Сравнение «усредненных» s -взвешенных интерференционных функций $H(S)$ для моделей МУНТ типа «зиг-заг» (а) и «кресло» (б)

На «усредненных» зависимостях $H(S)$ для МУНТ различной степени хиральности виден ряд существенных отличий (рис. 3):

1. На кривой $H(S)$, рассчитанной для УНТ типа «кресло», максимум (004) имеет меньшую величину и смещен по S вправо на $\approx 0,15 \text{ Å}^{-1}$ по сравнению с аналогичным максимумом на кривой $H(S)$, рассчитанной для УНТ типа «зиг-заг»;
2. Максимум (110) на $H(S)$, рассчитанной для трубок типа «зиг-заг», существенно выше, нежели на $H(S)$, рассчитанной для трубок типа «кресло»;
3. На кривой $H(S)$, рассчитанной для УНТ типа «кресло», максимумы (110), (006) более широкие и имеют существенное расщепление на два: возникают максимумы при $S \sim 5,41 \text{ Å}^{-1}$, $S \sim 6,23 \text{ Å}^{-1}$ соответственно;
4. На кривой $H(S)$ для трубок типа «зиг-заг» не наблюдается максимум (008);
5. На кривой $H(S)$, рассчитанной для УНТ типа «зиг-заг», имеются небольшие максимумы в положениях $S \sim 4,53 \text{ Å}^{-1}$, $S \sim 6,83 \text{ Å}^{-1}$, $S \sim 9,49 \text{ Å}^{-1}$.

При построении моделей ОУНТ радиуса 5–15 Å различной степени хиральности оказалось, что на характере $H(S)$ степень хиральности проявляется:

1. Наличием на рентгенограмме от трубок типа «кресло» расщепления пика интенсивности

- (110) (рис. 3), отсутствующего на кривой $H(S)$, рассчитанной для УНТ типа «зиг-заг».
- Отсутствием на рентгенограмме от трубок типа «кресло» расщепления пика интенсивности при $S \sim 8,89 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 3), имеющегося на кривой $H(S)$, рассчитанной для УНТ типа «зиг-заг».
 - Более существенным расщеплением пика при $S \sim 10,67 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 3) на кривой $H(S)$, рассчитанной для ОУНТ типа «зиг-заг», нежели на $H(S)$ для ОУНТ типа «кресло».

При расчете рентгенограмм для хиральных нанотрубок получаемые картины будут тем ближе к $H(S)$, рассчитанной для трубок типа «зиг-заг» (рис. 3a), или к $H(S)$, рассчитанной для трубок типа «кресло» (рис. 3b), чем степень хиральности моделируемых трубок будет ближе к 0 или к 0,5 соответственно [4].

Для определения влияния внутреннего радиуса УНТ на характер $H(S)$ были смоделированы УНТ (как однослойные, так и многослойные) типа «кресло» длины $\sim 100 \text{ \AA}$ в диапазоне изменения внутреннего радиуса от 5 до 15 \AA (для ОУНТ) и от 5 до 50 \AA (для МУНТ). Выбранные диапазоны изменения внутреннего радиуса соответствуют параметрам экспериментально получаемых образцов УНТ [12]. Анализ рассчитанных для данных моделей рентгенограмм показал, что изменение внутреннего радиуса в таких диапазонах не может быть однозначно идентифицировано на зависимостях $H(S)$ по характеру или величине интерференционных максимумов. Единственное значимое изменение – уменьшение периода осцилляций на $H(S)$ (как для ОУНТ, так и для МУНТ «русская матрешка»).

Для выявления характерных особенностей на рентгенограммах УНТ, содержащих различное число слоев, были построены модельные МУНТ типа «кресло» степени хиральности 0,3, внутреннего радиуса $\sim 25 \text{ \AA}$, длины $\sim 100\text{--}120 \text{ \AA}$ с числом слоев от 2 до 30. В результате анализа полученных картин рассеяния было установлено, что с увеличением числа слоев, существенно возрастают интерференционные максимумы, соответствующие отражениям графита типа (00l) (рис. 4b), то есть в тех областях $H(S)$, где раньше наблюдались осцилляции (рис. 4a).

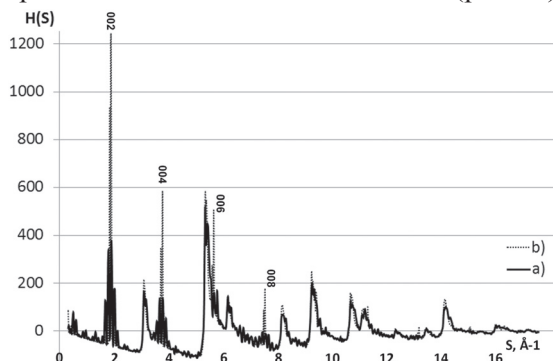


Рис. 4. Интерференционные функции $H(S)$ для МУНТ «кресло»: Внутрь $\sim 25 \text{ \AA}$, длина $\sim 100 \text{ \AA}$, число слоев равно 5 (a) и 20 (b)

При большом числе слоев (16 и более) пики интенсивности в положениях отражений 00l представлены в виде узких линий [4] (рис. 4b). При этом наибольшее возрастание интенсивности наблюдается у пиков, соответствующих отражениям (002) и (004) (рис. 4b).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ УНТ

Для иллюстрации возможности применения описанной методики и построения моделей атомных конфигураций при анализе экспериментальных образцов углеродных материалов, были проведены рентгенографические исследования образцов углеродных материалов, полученных от «Arry Nano Inc.» [12], предположительно содержащие многослойные углеродные нанотрубки длиной 1–2 мкм и внешнего радиуса 50–100 \AA . Рентгенографирование выполнено в МоКа излучении в геометрии на просвет в интервале углов $2\text{--}145^\circ$, кристалл-монокроматор был установлен в первичных лучах.

Наиболее близкой к эксперименту была $H(S)$ для модели смеси из 4-слойных МУНТ типа «кресло» длины $\sim 50\text{--}200 \text{ \AA}$, внешнего радиуса $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$. На рис. 5 приведены интерференционные функции $H(S)$ экспериментального образца и модели смеси МУНТ.

Наличие на экспериментальной кривой (рис. 5) интерференционных максимумов (002) и (004) говорит о присутствии в образце слоистых углеродных структур с межслоевым расстоянием 3,354–3,600 \AA [1], [4], [14]. Однако на экспериментальной и модельной кривых (рис. 5) имеется ряд областей, в которых видно различие.

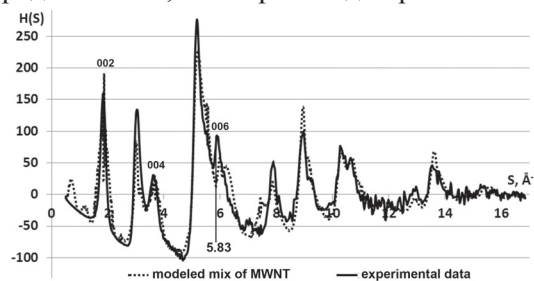


Рис. 5. Интерференционные функции $H(S)$ экспериментального образца и подобранной возможной теоретической модели

Так, при длине дифракционного вектора $S \sim 5,83 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 5) наблюдается расщепление максимума (006) на модельной кривой, отсутствующее на экспериментальной зависимости. Очевидно, это связано с тем, что выбранная модель содержит лишь МУНТ «кресло», в то время как экспериментальный образец может содержать МУНТ различной степени хиральности (рис. 3). То же самое относится и к другим максимумам интенсивности на протяжении всей длины дифракционного вектора S .

Для оценки количественного соответствия полученной экспериментальной и модельной

картин рассеяния воспользуемся следующим фактором недостоверности (R-фактором) [14]:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N_T} |I_{\text{эксп}i} - I_{\text{мод}i}|}{\sum_{i=1}^{N_T} |I_{\text{эксп}i}|},$$

где N_T – число точек на кривой функции распределения интенсивности $I(S)$.

Зависимость $I(S)$ была взята вполне закономерно, так как на ее основе рассчитывается кривая $H(S)$, используемая для качественного сравнения дифракционных картин рассеяния.

Для подобранной модели R-фактор равен $\sim 0,2$. Для получения меньшего значения R (более достоверной кривой $H(S)$) необходимо произвести варьирование параметров модельных УНТ в смеси в более широком диапазоне, а также учесть возможное наличие примесей в исследованном образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построены модельные УНТ различных конфигураций и рассчитаны теоретические дифракционные картины для них. Показано, что модельные рентгенограммы для УНТ различного типа имеют ряд особенностей на кривых $H(S)$, по которым данные нанотрубки можно идентифицировать, а в ряде случаев также

приблизительно оценить их характеристики. Проведенные рентгенографические исследования образца углеродного материала и построенная модель атомной структуры, картина рассеяния для которой оказалась близка к экспериментальной рентгенограмме, показали, что задача идентификации УНТ в исследуемом образце в ряде случаев может быть решена применением рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования атомной структуры. На нынешнем уровне производства и очистки нанотрубок получаемые образцы недостаточно «чистые», то есть содержат нанотрубки, различные по типу и размерам. Поэтому для достижения более надежных результатов идентификации необходимо комбинирование различных модельных УНТ (и их совокупностей) и расчет «усредненных» картин рассеяния от данных «смесей», а также введение искажения атомной структуры (тепловых колебаний, деформаций и т. д.).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность старшему преподавателю кафедры ФТТ ПетрГУ, к. ф.-м. н. Д. В. Логинову и профессору кафедры ФТТ ПетрГУ, к. ф.-м. н. Л. А. Алешиной за помощь при подготовке статьи.

* Исследования проведены в рамках Программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беленков Е. А. Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // Известия Челябинского научного центра. 2001. Вып. 1. С. 25–30.
- Данилов С. В., Фофанов А. Д. Анализ возможности идентификации многослойных углеродных нанотрубок по рентгенодифракционным данным // Теоретические и практические аспекты развития современной науки: Материалы II междунар. науч.-практ. конф., 30–31 декабря 2011 г., Москва. М.: Спецкнига, 2011. С. 25–35.
- Данилов С. В., Фофанов А. Д., Построение моделей однослойных углеродных нанотрубок и расчет координат атомов в них // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2011. № 6 (119). С. 109–114.
- Данилов С. В., Фофанов А. Д. Моделирование картин рассеяния рентгеновских лучей углеродными материалами в некристаллическом состоянии // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды междунар. науч.-техн. конф. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. С. 624–630.
- Данилов С. В., Фофанов А. Д. Моделирование многослойных углеродных нанотрубок // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2012. № 4 (125). С. 107–111.
- Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1950. 572 с.
- Кучер Е. В., Фофанов А. Д., Никитина Е. А. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений // Электронный журнал «Исследовано в России». 2002. С. 1113–1121 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>
- Неверов В. С., Кукушкин А. Б., Марусов Н. Л. и др. Моделирование рентгеновской дифракции на углеродных наноструктурах и определение их возможного топологического состава в осажденных пленках из ТОКАМАКА Т-10 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Термоядерный синтез». 2010. Вып. 1. С. 7–21.
- Фофанов А. Д., Лобов Д. В., Логинов Д. В. Диагностика порошковых материалов методами рентгенографии // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2010. № 4 (109). С. 106–115.
- Шумилова Т. Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 88 с.
- ARRY. Nanomaterials and Technology [Electronic resource]. Access mode: <http://www.arry-nano.com/>
- Pleshakov V. F. Geometry and X-Ray Diffraction Characteristic of Carbon Nanotubes // Crystallography Reports. 2009. Vol. 54. № 7. P. 1230–1241.
- Reznik D., Olk C. H., Neumann D. A., etc. X-RAY powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // Physical review B. Vol. 52. № 1. 1995. P. 116–124
- Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // Journal of Applied Crystallography. 1969. Vol. 2. № 1. P. 65–71.
- Ruland W., Schaper A. K., Hou H. Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structures // Carbon. 2003. № 41. P. 423–427.

16. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1995 274 p.

Danilov S. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Fofanov A. D., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

COMPUTER MODELING AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF CARBON NANOTUBES

The study of carbon materials in non-crystalline state and their identification in the experimental samples by diffraction methods of research is a complicated enough task because: 1) these materials have amorphous scattering patterns; 2) there are many polymorphs of carbon. The solution of this problem is a construction of theoretical models of different atom configurations, calculation, analysis, and comparison of the model's diffraction patterns and matching them with the experimental radiographs. The aim of the work is to find whether we can use this approach to research carbon nanotubes (CNTs). So, a series of nanotube models of different configurations (by type, length, inner radius, chirality, the number of layers) were constructed in the work. For all simulated objects, we calculated theoretical diffraction patterns (using the Debye method). Then we made their analysis and comparison. As a result, we obtained identification information for the definition of some CNT's structural characteristics (type, chirality, the number of layers, etc.) in the experimental samples. Moreover, the authors carried out X-ray research of the carbon material sample, which, hypothetically, contains CNTs. Then we constructed a corresponding model of the atomic structure, which scattering pattern is similar to the experimentally obtained radiograph. We noted in the article that in theoretical calculations of the models it is better to form various mixes of CNTs with different (in a small range) geometric characteristics and calculate the corresponding "average" scattering patterns. The obtained results give us evidences of the possibility to use X-ray analysis combined with the computer modelling in the study of carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, computer modelling, construction of atomic configurations, x-ray diffraction, diffraction patterns

REFERENCES

1. Belenkov E. A. Regularities of structural ordering of multi-walled carbon nanotubes [Zakonomernosti strukturnogo uporyadocheniya mnogosloynnykh uglerodnykh nanotrubok]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra* [Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center]. 2001. Is. 1. P. 25–30.
2. Danilov S. V., Fofanov A. D. The ability analysis of multi-walled carbon nanotubes identification by X-RAY data [Analiz vozmozhnosti identifikatsii mnogosloynnykh uglerodnykh nanotrubok po rentgenodifraktsionnym dannym]. *Materialy II mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Teoreticheskie i prakticheskie aspekty razvitiya sovremennoy nauki"* [Proceedings of the II International Scientific Conference "Theoretical and practical aspects of modern science"]. Moscow, 30–31 December 2011. Moscow, Spetskniga Publ., 2011. P. 25–35.
3. Danilov S. V., Fofanov A. D. Single-walled carbon nanotubes models' construction and their atom coordinates calculation [Postroenie modeley odnosloynnykh uglerodnykh nanotrubok i raschet koordinat atomov v nikh]. *Proceedings of Petrozavodsk State University*. 2011. № 6 (119). P. 109–114.
4. Danilov S. V., Fofanov A. D. Modeling of X-ray diffraction patterns of carbon materials in non-crystalline state [Modelirovanie kartin rasseyaniya rentgenovskikh luchey uglerodnymi materialami v nekristallicheskom sostoyanii]. *Nanotehnologii funktsional'nykh materialov (NFM'12): Trudy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Proceedings of the International Scientific and Technical Conference "Nanotechnologies of Functional Materials (NFM'2012)"]. St. Petersburg, Izdatel'stvo Politehnicheskogo Universiteta, 2012. P. 624–630.
5. Danilov S. V., Fofanov A. D. Multi-walled carbon nanotubes modeling [Modelirovanie mnogosloynnykh uglerodnykh nanotrubok]. *Proceedings of Petrozavodsk State University*. 2012. № 4 (125). P. 107–111.
6. James R. *Opticheskie printsipy difraktsii rentgenovskikh luchey* [Optical Principles of Diffraction of X-Rays]. Moscow, IL Publ., 1950. 572 p.
7. Kucher E. V., Fofanov A. D., Nikitina E. A. Computer modeling of the atomic structure of shungite carbon component of various fields [Komp'yuternoe modelirovanie atomnoy struktury uglerodnoy sostavlyayushchey shungita razlichnykh mestorozhdeniy]. *Elektronnyy zhurnal "Issledovano v Rossii"* [Electronic Journal "Investigated in Russia"]. 2002. P. 1113–1121. Available at: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>
8. Neverov V. S., Kukushkin A. B., Marusov N. L. et al. Modelling of x-ray diffraction by carbon nanostructures and determination of their possible topological contents in the deposited films from tokamak T-10 [Modelirovanie rentgenovskoy difraktsii na uglerodnykh nanostrukturakh i opredelenie ikh vozmozhnogo topologicheskogo sostava v osazhdennykh plenkach iz TOKAMAKA T-10]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya Termoyadernyy sintez* [The problems of atomic science and technology]. 2010. № 1. P. 7–21.
9. Fofanov A. D., Lobov D. V., Loginov D. V. The X-ray powder materials diagnostics [Diagnostika poroshkovykh materialov metodami rentgenografii]. *Proceedings of Petrozavodsk State University*. 2010. № 4 (109). P. 106–115.
10. Shumilova T. G. *Almaz, grafit, karbin, fullerene i drugie modifikatsii ugleroda* [Diamond, graphite, carbene, fullerenes, and other carbon modifications]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2002. 88 p.
11. ARRY. Nanomaterials and Technology. Available at: <http://www.arry-nano.com/>
12. Pleshakov V. F. Geometry and X-Ray Diffraction Characteristic of Carbon Nanotubes. *Crystallography Reports*. 2009. Vol. 54. № 7. P. 1230–1241.
13. Reznik D., Olk C. H., Neumann D. A. et al. X-RAY powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // *Physical review B*. 1995. Vol. 52. № 1. P. 116–124.
14. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2. № 1. P. 65–71.
15. Ruland W., Schaper A. K., Hou H. Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structures // *Carbon*. 2003. № 41. P. 423–427.
16. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Physical properties of carbon nanotubes. London, Imperial College Press, 1995. 274 p.