

01

Статистический анализ межатомных связей и межслоевых расстояний в спиральной углеродной луковичной структуре с переменным шагом

© А.В. Сиклицкая, С.Г. Ястребов, Roger Smith

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Department of Mathematical Sciences, Loughborough University,

Loughborough, LE11 3TU, UK

E-mail: R.Smith@lboro.ac.uk

Поступило в Редакцию 5 июня 2012 г.

Используя сочетание методов классической молекулярной динамики и функционала плотности, проведена оптимизация модели атомной конфигурации спирально закрученного углеродного луковичного нанокластера. Показано, что в результате оптимизации образуется слоистая спиральная структура с переменным расстоянием между слоями, которое увеличивается при движении от центра кластера к его периферии. Оптимизированная структура использовалась для расчета функций распределения валентных углов и межвитковых расстояний. Также показано, что модель спиральной структуры с переменным шагом хорошо описывает экспериментальные зависимости межслоевых расстояний от радиуса луковичных структур, известных из литературы и полученных с использованием обработки изображений углеродных луковичных структур, сформированных и исследованных с помощью электронного микроскопа высокого разрешения.

Неполное закрытие внешней оболочки углеродных луковичных нанокластеров может оказаться полезным для их использования в качестве адсорбентов при хранении водорода и средств адресной доставки лекарств [1]. Кроме того, исследование условий образования закрученных луковиц позволит расширить наши знания о механизмах формирования алмазов и о способах инкапсуляции чужеродных материалов в углеродные нанокapsулы [2–4]. Заметим, что в работе [5] представлено первое модельное наблюдение трансформации нанокластера алмаза в закрученную луковичную структуру, внешняя оболочка которой не

полностью замкнута, которое впоследствии было подтверждено в работе [1] независимо, поскольку работа [1] не содержит ссылки на более раннюю работу [5], где описано подобное явление. Типичный пример такого кластера приведен в работе [5] для температуры отжига 1135 К. Кластер содержит 175 атомов, сформирован в результате моделирования отжига наноалмаза диаметром 1.3 nm при температуре 1135 К. Он представляет собой спирально закрученную луковичную незамкнутую структуру, внешняя оболочка которой содержит обширный дефект. Внешний диаметр кластера составляет 1.56 nm. В данной работе преследуются следующие цели: 1) подтверждение стабильности полученного в результате математического моделирования методом молекулярной динамики описанного выше кластера, общий вид которого приведен для температуры 1135 К в работе [5]; для этого будет использован метод функционала плотности (код PLATO [6]); 2) демонстрация того, что адекватной моделью закрученных луковичных структур является модель трехмерной спирали с переменным шагом между ее соседними витками, величина шага увеличивается при изменении расстояния от центра луковички к ее периферии. Кроме того, ранее считалось, что углеродные луковички, сформированные при различных условиях в углеродных матрицах, могут закручиваться только в спирали с постоянным шагом [7,8]. Здесь на основании статистического анализа будет показано, что в случае наноалмазов, подвергнутых термическому отжигу, луковички могут закручиваться в спирали с переменным шагом. Кроме того, будет показано, что экспериментальные распределения межоболочечных расстояний, измеренных на изображениях углеродных луковичных структур, зафиксированных в работе [3] с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, следуют зависимости, подобные наблюдаемой в численном эксперименте.

После достижения сходимости процесса оптимизации программой PLATO не было обнаружено существенных изменений топологии кластера по сравнению с исходной структурой. Поэтому мы не приводим здесь изображения кластера после оптимизации, ограничившись статистическим анализом изменений валентных углов. Распределения валентных углов ν представлены на рис. 1, *a* и *b* 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. 1, *a*, может быть разложено только на два гауссовых контура, а распределение, показанное на рис. 1, *b*, позволяет

выделить три контура. Следовательно, сформировать спирально закрученную луковичную структуру можно, используя несколько комбинаций многоугольников, не нарушающих ее 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 оптимизированных 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 закрученная луковичная структура может содержать в качестве элементов структуры только два типа многоугольников, пяти- и шестиугольники, то, по сравнению с фуллереном C_{180} , требуется большее количество пятиугольников для образования спиральной луковичной структуры. Однако, как видно из рис. 1, b , искаженные семиугольники также являются элементами структуры закрученной луковицы. Более того, как видно из рис. 1, b , в функцию распределения вносит вклад третий гауссиан, который может учитывать валентные углы как слегка искаженных шестиугольников, так и искаженных семиугольников. Сказанное свидетельствует о значительной роли дефектов в формировании закрученных структур.

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

$$r(\varphi) = f(\varphi) + b. \quad (1)$$

Здесь в уравнении (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 луковицы 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

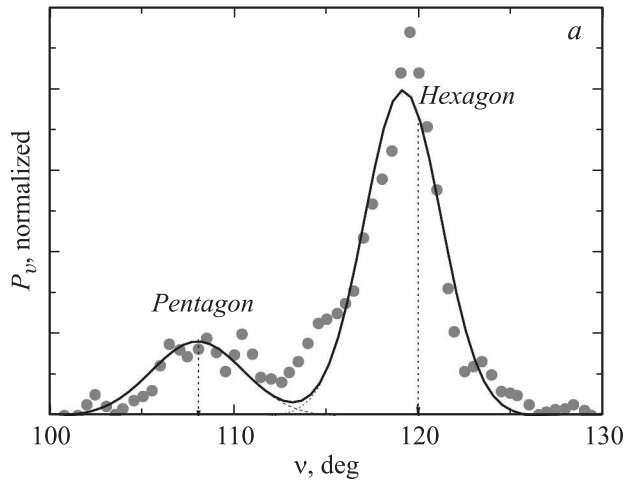


Рис. 1. *a* — распределение вероятности валентных углов в кластере C_{175} . Вероятности показаны серыми кружками, получены из анализа гистограмм. *b* — то же самое, рассчитанное для кластера, структура которого оптимизировалась методом функционала плотности. Сплошные кривые на рисунках представляют сумму гауссианов, представленных на рисунках пунктиром и точками: $P_v = \sum_{i=1}^L \frac{p_{v_{oi}}}{s_i \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(v-v_{oi})^2}{s_i^2}}$, $L = 2$ (*a*) и $L = 3$ (*b*). Пунктирные линии выделяют области, где в распределение вносят вклад искаженные пятиугольники; контуры, отмеченные точками, выделяют области вклада в гистограмму искаженных шестиугольников. Наилучшее соответствие результатам численного эксперимента достигнуто при следующих наборах подгоночных параметров: *a*) — $p_{v_{o1}} = 1.153 \pm 0.13$ n.u., $v_{o1} = 108.00 \pm 0.75$ deg, $s_1 = 5.01 \pm 1.14$ deg; $p_{v_{o2}} = 4.176 \pm 0.14$ n.u., $v_{o2} = 119.15 \pm 0.10$ deg, $s_2 = 4.17 \pm 0.17$ deg; *b*) — $p_{v_{o1}} = 1.714 \pm 0.11$ n.u., $v_{o1} = 108.07 \pm 0.29$ deg, $s_1 = 5.85 \pm 0.8$ deg; $p_{v_{o2}} = 2.914 \pm 0.83$ n.u., $v_{o2} = 117.58 \pm 0.70$ deg, $s_2 = 5.405 \pm 0.87$ deg; $p_{v_{o3}} = 1.87 \pm 0.78$ n.u., $v_{o3} = 123.5 \pm 1.17$ deg, $s_3 = 5.51 \pm 1$ deg.

спирали:

$$R(\theta, \varphi) = r(\varphi) + \frac{|\theta|}{\pi} (r(\varphi + \pi) - r(\varphi)). \quad (2)$$

Здесь переменная θ является углом возвышения, R — радиус трехмерной спирали, проведенный от центра спирали до пересечения с

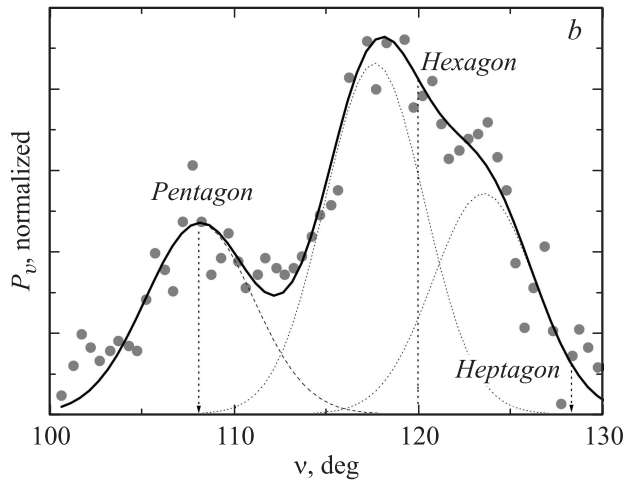


Рис. 1 (продолжение).

оболочкой. Выражение (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 δr . Нормированный на свое максимальное значение r_{max} , радиус оболочки определяется как $r_{\text{norm}} = (r - r_{\text{core}})/r_{\text{max}}$, 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 δr и угол φ , считая, что большим его значениям соответствует больший угол:

$$\varphi = \frac{2\pi n}{\delta r_{\text{max}} - \delta r_{\text{min}}} (\delta r - \delta r_{\text{min}}). \quad (3)$$

Здесь переменные δr_{max} и δr_{min} обозначают максимальное и минимальное значение величины δr из набора инкрементов $\delta r_{\text{min}} \leq \delta r \leq \delta r_{\text{max}}$.

На рис. 2 серыми кружками представлена зависимость r_{norm} от δr , полученная в результате анализа распределения межоболочечных расстояний для кластера углерода, оптимизация структуры которого

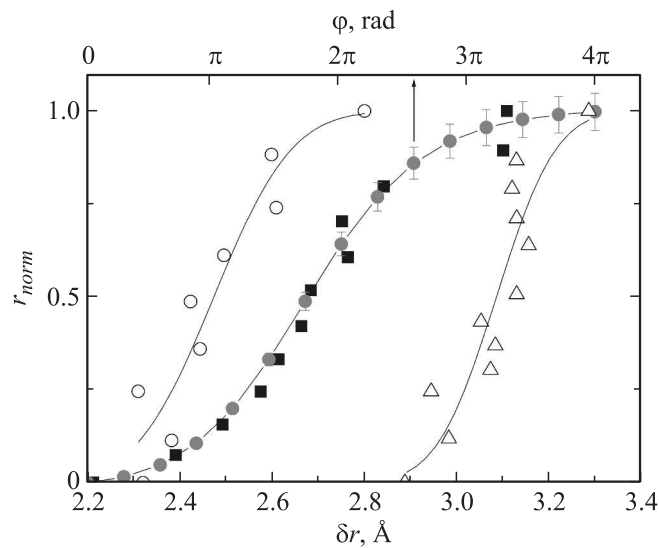


Рис. 2. Зависимость нормализованного радиального расстояния в углеродных луковичных структурах от межслоевых расстояний. Серые кружки представляют собой результат анализа экваториальных сечений, выполненного для структуры, оптимизированной методом функционала плотности. Сплошная кривая, соединяющая серые точки, показывает результат подгонки уравнений (4) и (5). Подгоночные параметры для уравнения (4) приведены в тексте статьи, а для уравнения (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°C [3] (в тексте этот случай отмечен цифрой 1). Незаполненные кружки соответствуют луковице, образовавшейся при 400°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 2). Треугольники воспроизводят экспериментальную зависимость для луковичных структур, отожженных при 730°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 3).

приведена выше. 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 φ , выполненный с помощью выражения (3) для случая $n = 2$. Сплошная кривая, соединяющая серые кружки, представляет собой результат наилучшей подгонки логистическими зависимостями:

для угла (верхняя ось рис. 2)

$$r_{\text{norm}}(\varphi) = \frac{A'}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}\varphi_0}{w'}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}(-\varphi + \varphi_0)}{w'}\right) \right) \quad (4)$$

и для инкремента (нижняя ось)

$$r_{\text{norm}}(\delta(r)) = \frac{A}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}\delta r_0}{w}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}(-\delta r + \delta r_0)}{w}\right) \right). \quad (5)$$

Подгоночными параметрами для уравнения (4) являются $A' = 1$, $\varphi_0 = 5.424 \pm 0.017$ rad и $w' = 4.634 \pm 0.04$ rad; подгоночные параметры уравнения (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. Заметим, что выражения (4) и (5), выбранные нами для подгонки, представляют собой кумулятивную функцию распределения для нормального закона распределения случайной величины. Таким образом, выполненный анализ позволил восстановить ход искомой зависимости. Подставляя в выражение (2) зависимость в виде (4) и учтя, что $r(\varphi) = r_{\text{norm}}(\varphi)r_{\text{max}} + r_{\text{core}}$, можно восстановить форму спиральной луковичной структуры. Эта структура представлена на рис. 3. Видно, что изображенная на рис. 3 структура правильно описывает основные особенности топологии кластера, общий вид которого приведен в работе [5].

Далее приводится сравнение расчетных данных с экспериментом по прямому измерению зависимостей инкрементов луковичных структур углерода, измеренных непосредственно по их электронно-микроскопическим изображениям. С этой целью используются данные, представленные в работе [3]. Анализировались три типа зависимостей, характеризующих влияние температуры отжига на изменение межслоевых расстояний, измеренных для луковичных структур: 1) луковичная структура, полученная в результате воздействия на углеродную матрицу

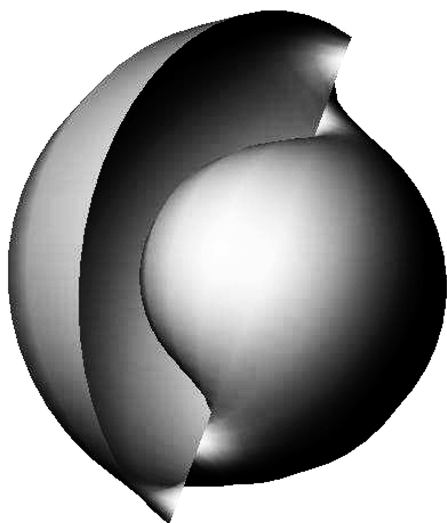


Рис. 3. Спиральный углеродный кластер, воспроизведенный при помощи уравнений (1) и (2) и анализа межслоевых расстояний, представленных на рис. 2.

разогрева до температуры 700°C , структура полностью заполнена углеродными оболочками, данные на рис. 2, соответствующие этому случаю, отмечены черными квадратами; 2) сердцевина луковичной структуры размером 2.5 nm пуста, луковица формировалась при температуре 400°C , данные приведены на рис. 2 в виде незаполненных кружков; 3) луковичная структура формировалась при температуре 730°C , содержит алмазное ядро диаметром 4.5 nm , данные представлены в виде треугольников. Внешние радиусы для рассматриваемых луковичных структур были различными, изменяясь в диапазоне $4\text{--}10\text{ nm}$. На рис. 2 также представлен результат подгонки к экспериментальным данным выражения (5), параметры подгонки приведены в подписи к рисунку. Из рис. 2 видно, что данные, полученные выше расчетным способом, практически совпадают с экспериментальными, представленными для луковичной структуры 1. Следует заметить, однако, что эксперимент выполнен для луковичных структур больших размеров по сравнению с моделью. Следовательно, в случае оптимизированной методом функ-

ционала плотности структуры закручивание происходит на меньших расстояниях.

В работе [3] авторы исследовали формирование алмазного ядра внутри луковицы при воздействии пучка электронов. Удалось сформировать такое ядро при температуре 730°C. Авторы цитируемой работы считают, что на образование 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 луковице. 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 как образовываться вследствие нелинейной динамики движения атомов, так и наследоваться вследствие наличия оборванных связей на поверхности исходного (до отжига) нанокластера алмаза. Данные, представленные на рис. 2, также свидетельствуют о существовании устойчивых аллотропных модификаций углерода, промежуточных между наноалмазом и углеродными луковичными структурами.

Список литературы

- [1] *Ganesh P., Kent P.R.C., Mochalin V.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110 P. 073 506.
- [2] *Banhart F.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2205.
- [3] *Banhart F., Ajayan P.M.* // Nature. 1996. V. 382. P. 433.
- [4] *Banhart F.* // Physics of the Solid State. 2002. V. 44. P. 399.
- [5] *Yastrebov S., Smith R., Siklitskaya A.* // Mont. Not. RAS. 2010. V. 409. P. 1577.
- [6] *Kenny S.D., Horsfield A.* // Comput. Phys. Comm. 2009. V. 180. P. 2616.
- [7] *Ozawa M., Osawa E., Goto H.* // Proceedings of American Institute of Physics. 2001. V. 590. P. 517.
- [8] *Ozawa M., Goto H., Kusunoki M., Osawa E.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7135.