

Кластерная структура нанопористого углерода, полученного из карбида кремния

© Л.А. Алешина¹, Д.В. Логинов¹, А.Д. Фофанов¹, Р.Н. Кютт²

¹Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: logindm@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 декабря 2010 г.)

Проведены рентгенографические исследования и рассчитаны методом Финбака радиусы координационных сфер и координационные числа для образца нанопористого углерода, синтезированного из карбида кремния. Показано, что при совпадении значений радиусов координационных сфер распределение атомов углерода по координационным сферам отличается от такового для гексагонального графита. На основе анализа интерференционных функций и результатов расчета построена модель расположения атомов в области ближнего упорядочения. Показано, что модельный кластер состоит из семи графеновых сеток, имеющих различные радиусы кривизны.

Работа поддержана грантом N RUX0-000013-PZ-06 (CRDF), Министерством образования и науки РФ и проектом № П801 в рамках Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (мероприятие 1.2.1).

1. Введение

Углеродные материалы различного происхождения, в том числе и нанопористые, являются одним из важнейших объектов как прикладных, так и фундаментальных исследований, поскольку углерод оказался уникальным веществом, способным к формированию многочисленных аллотропов, характеризующихся различными физическими свойствами и имеющих разную структуру [1,2].

В [3] отмечается, что нанопористый углерод относится к классу каталитических активных углеродных материалов, со структурой, менее упорядоченной, чем графит, но не полностью аморфной. Методами трансмиссионной электронной микроскопии показано, что реальная структура нанопористого углерода зависит как от способа его получения, так и от природы материалов, из которых он синтезируется [2–6].

Исследуемые в настоящей работе нанопористые углеродные материалы получены из карбидов металлов и характеризуются однородным распределением нанопор и наночастиц [7–11]. По данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в нанопористом углероде, полученном из карбида кремния, радиус инерции наночастиц составляет 5–6 Å, и они занимают до 85–90% объема. Остальная часть объема занята наночастицами, размеры которых ~ 100 Å [7,8]. В [11] на основе анализа углового положения, полуширины и интенсивности отражений, наблюдающихся в области углов рассеяния $2\theta_{Cu} = 23–26$ и $42–44^\circ$, было сделано заключение, что первый максимум — это отражение от базисных плоскостей искаженных графитоподобных фрагментов, второй может быть обусловлен двумерной дифракцией от осколков графеновых плоскостей.

С целью анализа атомной структуры нанопористого углерода, полученного из карбида кремния, нами был выполнен дифракционный эксперимент в широкой области обратного пространства: до 17 \AA^{-1} .

2. Методика приготовления образцов

Образцы нанопористого углерода получали из карбида кремния. Поликристаллический карбидный порошок прессовался в таблетки и затем отжигался в атмосфере метана. В результате в макропорах между зернами синтезировался пироуглерод, который служил связующим материалом. Затем полученные образцы обрабатывались при температуре около 900°C в атмосфере хлора. В процессе химической реакции хлора с карбидом кремния возникал газообразный хлорид кремния, который удалялся из образцов. В результате получались объемные образцы нанопористого углерода с высокой степенью пористости.

3. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных

Образцы рентгенографировались в геометриях на про-свет и на отражение на дифрактометре Дрон-6.0 в излучении MoK_α монохроматизированным кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния $I_e(2\theta)$ усреднялись по десяти съемкам, перестраивались из масштаба углов рассеяния 2θ в масштаб длины дифракционного вектора ($I_e(S)$),

$S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ — угол скольжения, λ — длина волны падающего излучения), исправлялись на величину собственного фона регистрирующей схемы, рассеяние воздухом ($I_v(S)$), поляризацию и поглощение. При введении поправки на рассеяние воздухом учитывалась конечная толщина образца. Исправленная на рассеяние воздухом и собственный фон величина интенсивности записывалась в виде

$$I(S) = I_e(S) - 1/2 I_v(S) [1 + \exp(-2\mu_m \rho d / \sin \theta)] \quad (1)$$

для случая геометрии на отражение и

$$I(S) = I_e(S) - I_v(S) \exp(-\mu_m \rho d / \cos \theta) \quad (2)$$

для случая геометрии на просвет. Здесь μ_m , ρ , d — массовый коэффициент поглощения, плотность и толщина образца соответственно.

Поляризационный фактор рассчитывался по стандартной формуле [12].

Фактор поглощения для случая геометрии на отражение:

$$A(2\theta) = (\mu_m \rho)^{-1} [1 + \exp(-2\mu_m \rho d / \sin \theta)], \quad (3)$$

для случая геометрии на просвет:

$$A(2\theta) = d \exp(-\mu_m \rho d / \cos \theta) / \cos \theta. \quad (4)$$

Исправленная на поглощение и поляризацию интенсивность рассеяния переводилась в электронные единицы на атом, коэффициент нормировки рассчитывался по методу Уоррена [12,13].

Из нормированных кривых распределения интенсивности $I_n(S)$ рассчитывалась кривая распределения парных функций $D(r)$:

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e Z_C + \int_0^{S_{\max}} S [I_n(S) - f_C^2(S)] \times \exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S) \sin(Sr) dS. \quad (5)$$

Здесь $g^{-2}(S)$ — фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния $i(S) = I_n(S) - f_C^2(S)$ при больших значениях S ; $\exp(-\alpha^2 S^2)$ — фактор затухания, вводимый для уменьшения влияния ошибок эксперимента при больших значениях S . Коэффициент затухания α был выбран равным 0.1, а фактор обострения рассчитывался как эффективная функция рассеяния на электрон: $g(S) = f_C(S) / Z_C$, где $f_C(S)$, Z_C — функция атомного рассеяния и число электронов в атоме углерода соответственно. Среднюю электронную плотность ρ_{el}^{av} рассчитывали по формуле $\rho_e = \rho Z_C / A_C$, где ρ — плотность материала, A_C — атомный вес углерода в граммах.

Подынтегральная функция обозначалась как $H(S)$ и представляла собой S -взвешенную интерференционную функцию

$$H(S) = Si(S) \exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S). \quad (6)$$

Верхний предел интегрирования S_{\max} составлял 16.85 \AA^{-1} . При работе методом Финбака [12,13] рассчитанная по формуле (5) кривая $D(r)$ представляется в виде суммы парных функций $P_{ij}(r)$. Для случая однокомпонентного материала выражение для $D(r)$ имеет вид

$$D(r) = \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{r_i} P_i(r) = \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{r_i} \int_0^{S_{\max}} \frac{f^2(S)}{g^2(S)} \exp(-\alpha^2 S^2) \times \exp(-\sigma_i^2 S^2) \sin(Sr_i) \sin(Sr) dS. \quad (7)$$

Расчет координационных чисел N_i из системы уравнений (7) проводился методом наименьших квадратов с использованием метода сингулярного разложения матрицы. Значения радиусов координационных сфер r_i и их размытия σ_i в первом приближении задавались на основе данных, рассчитанных для графита, а затем подбирались методом проб и ошибок [12].

4. Результаты рентгенографического эксперимента

Наблюдаемое различие в экспериментальных кривых рассеяния образцом нанопористого углерода, полученных на просвет и на отражение (рис. 1), оказалось связанным с различной зависимостью фактора поглощения от угла рассеяния. После введения поправки на поглощение по формулам (3), (4) обе кривые совпали (рис. 2, *a*), что свидетельствует об изотропности исследуемого объекта. В области малых углов рассеяния интенсивность резко возрастает, так что кривая $H(S)$ не стремится к нулю при $S \rightarrow 0$ (рис. 2, *b*). Причина высокой интенсивности в области малых углов рассеяния — пористость образца.

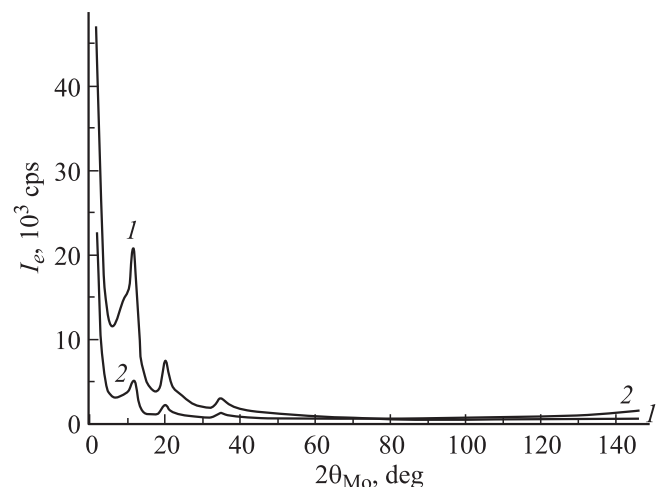


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния, полученные в геометрии на отражение (1) и на просвет (2).

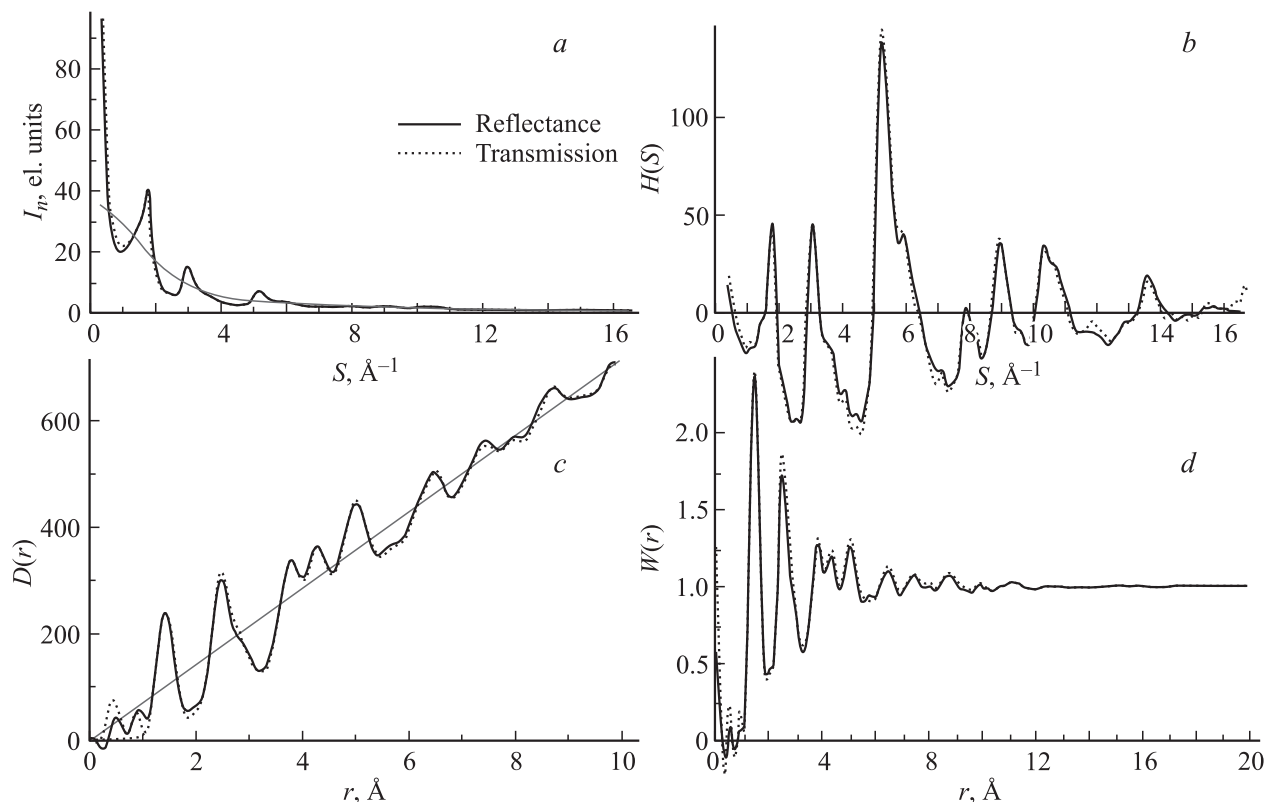


Рис. 2. Кривые распределения нормированных значений интенсивности рассеяния $I_n(S)$ (a), функции $H(S)$ (b), парных функций $D(r)$ (c) и радиальной функции распределения атомов $W(r) = D(r)/(2\pi^2 r \rho_e Z_c)$ (d).

Результаты дифракционных исследований, представленные в работах [4–6,11,14], показали, что разными способами и в различных условиях полученные нанопористые углеродные материалы дают различающиеся в деталях дифракционные картины. Асимметрия первого максимума, наблюдающаяся на рентгенограмме исследуемого образца (рис. 1), выявляется также на дифрактограммах образцов нанопористого углерода, полученного в [14] пиролизом фурфурил спирта при 1200°C и в [4] разломом графита в шаровой мельнице в течение 15 ч.

Осцилляции на кривых распределения парных функций $D(r)$ (рис. 2, c) и радиальной функции распределения атомов $W(r)$ (рис. 2, d) затухают при $r \sim 12 \text{ \AA}$, определяя величину дальности корреляции в расположении атомов.

Анализ табл. 1 показывает, что практически все радиусы координационных сфер r_i (i — номер сферы), рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$, в пределах погрешности совпадают с соответствующими средневесовыми значениями $\langle r_{i \text{ gr}} \rangle$, рассчитанными для гексагонального графита. Исключение составляет радиус сферы 4, значение которого отвечает кратчайшему расстоянию между сетками графита: в образце нанопористого углерода это расстояние оказывается уменьшенным до 3.25 \AA .

Проанализируем рассчитанные из эксперимента координационные числа N_i в сравнении с координационными

числами для графита $N_{i \text{ gr-s}}$: на координационной сфере 1 координационное число занижено, на сферах 3 и 4 — завышено, на сферах 2, 10, 11 и 13 координационные числа совпадают, на сферах 8, 9 и 15 N_i выше, а на остальных сферах (5–7, 12, 14) координационные числа ниже соответствующих значений суммарных координационных чисел $N_{i \text{ gr-s}}$.

На рис. 3, a показаны теоретические кривые распределения суммы парных функций, рассчитанные по значениям координационных чисел $N_{i \text{ gr}}$ и радиусам координационных сфер $r_{i \text{ gr}}$ (табл. 1). Размытия $\sigma_{i \text{ gr}}$ приняты равными 0.2 для первых четырех сфер и 0.3 \AA для остальных. Как видно из табл. 1 и рис. 3, области ближнего упорядочения в образце нанопористого углерода по своей структурной организации отличаются от соответствующих областей гексагонального графита распределением атомов по координационным сферам при сохранении радиусов.

На рис. 3, b нормированная кривая распределения интенсивности рассеяния нанопористым углеродом сравнивается с кривыми распределения интенсивности рассеяния гексагональным графитом (рассчитана теоретически) и шунгитом. Первый диффузионный максимум на кривой рассеяния нанопористым углеродом явно состоит из двух пиков, чем в первую очередь и отличается от такового для шунгита. Как на кривой рассеяния нанопористым углеродом, так и на кривой рассеяния

шунгитом первый максимум смещен от положения отражений (002) гексагонального графита в сторону меньших углов рассеяния. В обоих случаях максимумы на кривых диффузного рассеяния огибают группы линий графита. Появление дополнительного рассеяния в окрестности линии (002) графита свидетельствует о том, что в нанопористом углероде изменяются условия интерференции между волнами, рассеянными графеновыми слоями.

Таблица 1. Результаты расчета радиусов координационных сфер и координационных чисел для гексагональной модификации графита (r_{igr} , N_{igr}) и нанопористого углерода (r_i , N_i) (σ_i — размытие координационных сфер)

Графит H			Графит H_s			Эксперимент		
i	$r_{igr}, \text{Å}$	N_{igr}, at	i	$\langle r_{igr} \rangle, \text{Å}$	N_{igr-s}, at	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	N_i, at
1	1.428 c	3.0	1	1.42	3.0	1.42	0.15	2.7 ± 0.1
2	2.456 c	6.0	2	2.46	6.0	2.46	0.15	6.0 ± 0.1
3	2.836 c	3.0	3	2.84	3.0	2.90	0.12	3.5 ± 0.1
4	3.347	1.0	4	3.35	1.0	3.25	0.00	1.8 ± 0.2
5	3.635	9.0	5	3.68	15	3.73	0.24	11 ± 1
6	3.752 c	6.0						
7	4.151	6.0						
8	4.254 c	6.0	6	4.27	21	4.28	0.28	15 ± 1
9	4.387	9.0						
10	4.912 c	6.0						
11	5.028	18.0	7	5.01	30	4.98	0.35	26 ± 2
12	5.113 c	6.0						
13	5.413	6.0	8	5.41	6.0	5.41	0.24	7 ± 0.2
14	5.672 c	3.0	9	5.67	3.0	5.68	0.15	6.4 ± 0.5
15	5.944	6.0						
16	6.111	18.0	10	6.08	30	6.09	0.39	29 ± 1
17	6.181 c	6.0						
18	6.498 c	12.0						
19	6.586	9.0						
20	6.694 c	2.0	11	6.57	29	6.60	0.37	28 ± 2
21	6.842 c	6.0						
22	7.028	18.0						
23	7.090 c	3.0	12	7.06	33.00	7.06	0.42	18 ± 3
24	7.130 c	12.0						
25	7.270 c	6						
26	7.309	12	13	7.31	24	7.31	0.32	23 ± 2
27	7.368 c	6						
28	7.503 c	6						
29	7.674 c	12	14	7.55	18	7.55	0.38	12 ± 2
30	7.840	9						
31	7.895 c	6						
32	7.931 c	12	15	7.87	33.00	7.88	0.33	38 ± 3
33	8.093	6						

Примечание. $\langle r_{igr} \rangle$, N_{igr-s} — средневесовые значения радиусов и суммарные координационные числа для графита, i — номер сферы. Буква „с“ указывает внутрисеточные расстояния.

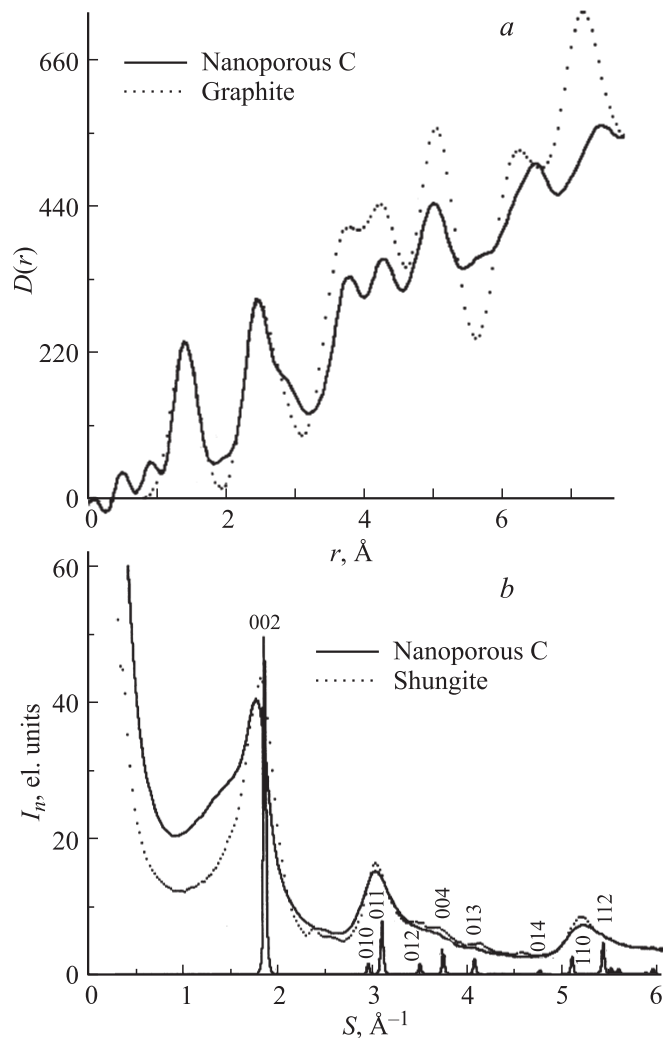


Рис. 3. Кривые распределения парных функций $D(r)$ (a) и кривая распределения интенсивности рассеяния нанопористым углеродом в сравнении с соответствующими кривыми для шунгита и отдельными отражениями (указаны индексы hkl), присутствующими на рентгенограмме гексагонального графита (b).

Хотя метод Финбака и не позволяет восстановить пространственную картину расположения атомов в области ближнего упорядочения, но полученные в результате расчета количественные характеристики распределения атомов по координационным сферам служат отправной точкой для построения пространственной конфигурации атомов. Кроме того, их знание позволяет проконтролировать степень совпадения компьютерной модели с экспериментом.

5. Анализ результатов на основе кластерной модели строения

Детальный анализ картины рассеяния можно провести путем построения модели области когерентного рассея-

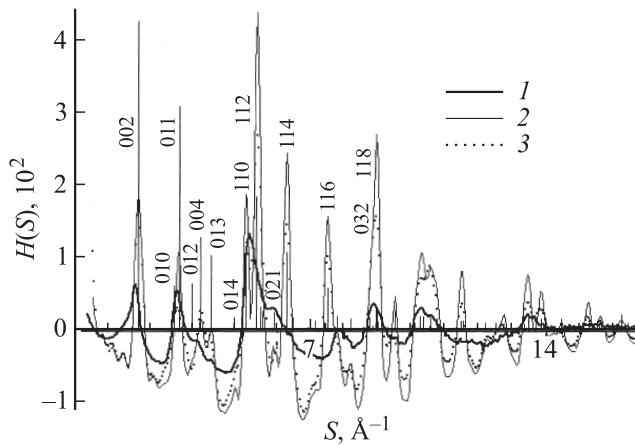


Рис. 4. Интерференционные функции $H(S)$: экспериментальная (1) и рассчитанные для хаотически ориентированных кластеров гексагонального графита 12, 12, 3 (2) и 12, 4, 3 (3). Вертикальными штрихами показана штрихдиаграмма графита. Указаны некоторые индексы интерференции.

ния аналогично тому, как это было сделано ранее для шунгита [15] и аморфизированного помолом диоксида [16].

На рис. 4 S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$, рассчитанные теоретически по методике, изложенной в [15,16] для хаотически ориентированных кристаллитов гексагонального графита размерами 12, 12, 3 и 12, 4, 3 элементарных ячеек (цифры означают число трансляций по осям x, y, z соответственно), сравниваются с экспериментальной кривой. Сопоставление кривых, рассчитанных для кластеров 12, 12, 3 и 12, 4, 3, иллюстрирует влияние неравноосности кристаллита в плоскости ab на интенсивность интерференционных максимумов. Видно, что при уменьшении числа трансляций вдоль оси y максимум (002) почти не изменяется по интенсивности. Интенсивности же остальных пиков уменьшаются в различной степени с уменьшением числа трансляций по оси y . Отсутствие на экспериментальной кривой максимумов (111) объясняется в рамках турбостратной модели, предложенной Уорреном и проанализированной в [15,17,18], согласно которой отсутствие отражений с индексами (hkl) с l , не равным нулю, обусловлено нарушением условий интерференции для этих плоскостей из-за случайного разворота плоских графеновых сеток друг относительно друга. Согласно данной модели, кластер 1 был сформирован из шести плоских графеновых сеток размером 12, 4 ячейки, развернутых друг относительно друга случайно по Гауссу с дисперсией 10° . Видно, что на картине рассеяния данным кластером (рис. 5, *a*) максимумы с индексами (111) стали значительно менее интенсивными. Однако совпадение теоретически рассчитанной кривой с экспериментальной неудовлетворительное, что свидетельствует о неприменимости в данном случае турбостратной модели в ее классическом варианте.

Были выполнены серии расчетов для кластеров, сформированных в виде пакетов из случайно развернутых друг относительно друга плоских и изогнутых графеновых сеток. Размеры плоских сеток варьировались от 60×60 до 15×15 Å. Изогнутые сетки представляли собой фрагменты нанотрубок с длиной от 40 до 10 Å и радиусами 100, 80, 60, 40 Å. Кроме того, строились кластеры, представляющие собой комбинации изогнутых и плоских сеток. Однако таким путем не удалось, даже варьируя межсеточные расстояния, воспроизвести на расчетных кривых $H(S)$ асимметрию первого пика и достичь совпадения с экспериментом в области максимума при $S = 5.22 \text{ Å}^{-1}$.

Удовлетворительное соответствие расчетной и экспериментальной кривых $H(S)$ (рис. 5, *b*) было достигнуто только при формировании модельного кластера из узких (9.84 Å) графеновых сеток, случайно развернутых друг относительно друга. Дисперсия угла разворота по Гауссу составляла 10° при нулевом среднем. Сетки имели различную кривизну (радиусы кривизны 40, 60, 80 Å), как положительную, так и отрицательную.

Кластер 2 был сформирован из семи графеновых сеток: одна плоская, шесть изогнутых с различной кривизной, положительной и отрицательной, и случайно развернутых вокруг нормали к ним. Кластер 3 был сформирован из предыдущего путем случайного смещения атомов сеток из узловых положений с дисперсиями 0.05 и 0.1 Å. В процессе расчетов также случайным образом было удалено 100 атомов, имеющих в первой координационной сфере одного соседа на расстояниях меньше 1.3 Å.

Случайные смещения атомов позволили уменьшить величину максимумов $H(S)$ при больших значениях мо-

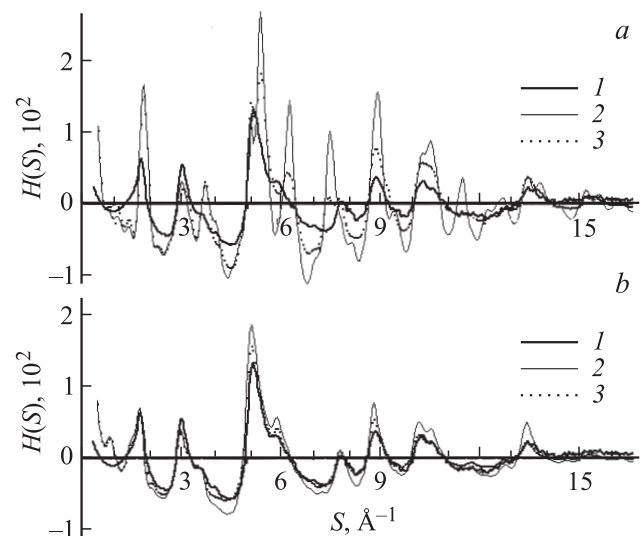


Рис. 5. Интерференционные функции $H(S)$. *a* — экспериментальная (1) и рассчитанные для хаотически ориентированных кластеров: гексагонального графита 12, 4, 3 (2) и кластера 1 (3); *b* — экспериментальная (1) и рассчитанные для кластеров 2 (2) и 3 (3).

Таблица 2. Радиусы координационных сфер и координационные числа для кластера 3 (рис. 6, *a*) и графитового кластера в сравнении с соответствующими экспериментальными значениями

Эксперимент			Кластер 3				Графит, кластер 12, 4, 3			
$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	N_i, at	$r_i, \text{Å}$	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_{\max}, \text{Å}$	N_i, at	$r_i, \text{Å}$	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_{\max}, \text{Å}$	N_i, at
1.42	0.15	2.7 ± 0.1	1.44	1.0	2.0	2.4	1.42	1.0	2.0	2.52
2.46	0.15	6.0 ± 0.1	2.47	2.0	2.65	4.2	2.46	2.0	2.65	4.71
2.90	0.12	3.5 ± 0.1	2.84	2.65	3.1	2.2	2.84	2.65	3.1	2.21
3.25	0.00	1.8 ± 0.2	3.28	3.1	3.4	0.4	3.35	3.1	3.4	0.83
3.73	0.24	11 ± 1	3.77	3.4	4.0	6.5	3.69	3.4	4.0	10.26
4.28	0.28	15 ± 1	4.28	4.0	4.6	8.4	4.30	4.0	4.6	12.86
4.98	0.35	26 ± 2	4.99	4.6	5.3	12.9	5.03	4.6	5.3	16.54
5.41	0.24	7 ± 0.2	5.40	5.3	5.5	2.0	5.42	5.3	5.5	2.95
5.68	0.15	6.4 ± 0.5	5.69	5.5	5.9	5.7	5.68	5.5	5.9	1.38
6.09	0.39	29 ± 1	6.16	5.9	6.35	7.7	6.10	5.9	6.35	13.54

Примечание. r_{\min}, r_{\max} — минимальное и максимальное межатомные расстояния между парой атомов в кластере, учитываемые при расчете вклада данной пары в соответствующую координационную сферу.

дуля дифракционного вектора S и привели к повышению интенсивности фонового рассеяния между максимумами. Кроме того (рис. 5, *b*), на расчетных кривых для кластера 2 и 3 первый максимум стал асимметричным, приближаясь по форме к экспериментальному.

На рис. 6, *a* показан вид кластера 3. Кластер содержит 863 атома углерода и состоит из семи слоев шириной 9.84 Å , имеющих различные радиусы кривизны (снизу вверх на рис. 6, *a*): $-40, -60, -80, \infty$ (плоская сетка), $80, 60, 40 \text{ Å}$. Длина слоев колебалась от 30 до 43 Å . Средние расстояния между слоями вдоль оси z были подобраны равными соответственно $3.5, 3.45, 3.4, 3.5, 3.4, 3.45 \text{ Å}$. При формировании пакета конкретные значения расстояний выбирались из гауссова распределения с дисперсией 0.05 Å с указанными выше средними. Кроме того, слои были развернуты вокруг вертикальной оси на случайный угол так, что среднее значение угла разворота было равно нулю, а дисперсия составляла 10° .

Рассчитанная для указанного кластера радиальная функция распределения атомов $W(r)$, однако, оказалась менее размытой, чем соответствующая экспериментальная (рис. 6, *b*). Одной из причин является меньший разброс в межатомных расстояниях в модельном кластере.

В табл. 2 результаты расчета радиусов координационных сфер и координационных чисел для кластера сравниваются с соответствующими данными, рассчитанными методом Финбака из эксперимента. Для иллюстрации влияния размеров кластера на средние значения координационных чисел в табл. 2 приведены результаты расчетов для кристалла гексагонального графита размером $12, 4, 3$ трансляций элементарной ячейки вдоль кристаллографических осей координат. Видно, что из-за достаточно большой доли поверхностных атомов все координационные числа для кластера несколько занижены по сравнению с бесконечным кристаллом (табл. 1). Причем чем больше радиус координационной сферы, тем больше занижение координационного числа.

Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что в исследуемом объекте пространство заполнено кластерами атомов достаточно компактно. Существенное завышение координационного числа на сфере с радиусом $3.25\text{--}3.35 \text{ Å}$ (межсеточное расстояние в графите) по сравнению и с кластером конечных размеров ($0.4\text{--}0.8$ атома), и бесконечного кристалла (1 атом) может свидетельствовать о наличии на поверхности графеновых слоев некоторого количества адсорбированных

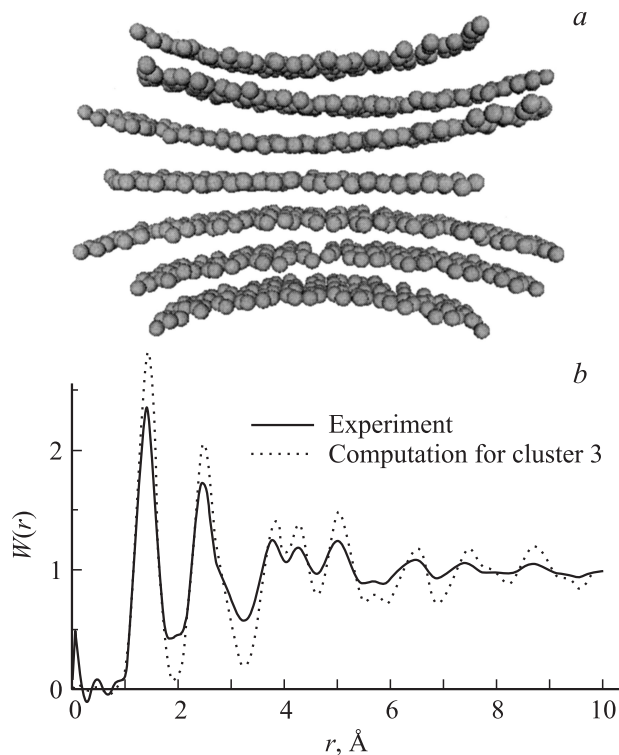


Рис. 6. *a*) Модельный кластер 3, интерференционная функция которого показана на рис. 5, *b*) Радиальные функции распределения атомов.

атомов (возможно, кремния, рассеивающая способность которого более чем вдвое выше, чем для углерода). Необходимо отметить также аномальные значения координационных чисел на сферах с радиусами 5.41 и 5.68 Å. В первом случае к этой сфере относятся расстояния между атомами, принадлежащими разным сеткам, а во втором ($r = 5.68 \text{ Å}$) — внутрисеточные расстояния. На этой координационной сфере координационное число (6.4 атома) превышает почти в 2 раза значение для бесконечного кристалла (3 атома). Для модельного кластера (табл. 2) координационное число на этой сфере получилось равным 5.7 атома, что достаточно близко к экспериментальному значению.

Следует отметить, что предложенный модельный кластер нужно рассматривать как один из возможных вариантов расположения атомов в области ближнего упорядочения, дающих интерференционную картину, подобную наблюдаемой в эксперименте. В реальном материале размеры, форма и взаимное расположение атомов в областях ближнего упорядочения будут варьироваться в некоторых пределах.

Подобная модель нанопористого углерода была построена в [19] методом обратного Монте-Карло, основанным на сравнении экспериментальной и расчетной кривых $W(r)$. Экспериментальные данные в [19] были получены для образцов, которые имели промежуточную степень порядка между аморфным и кристаллическим состояниями. Соответствие экспериментальной и расчетной кривых $W(r)$ было получено для модели, состоящей из пакетов плоских и изогнутых сеток с дефектами в виде пяти- и семичленных колец.

Аналогичный анализ, выполненный ранее в [15], показал, что для шунгитов различного происхождения расположение атомов в областях ближнего упорядочения различно.

Так, для шунгита месторождения Шуньга области когерентного рассеяния представляют собой пакеты из шести плоских графитоподобных сеток с числом атомов 300–600 и одной изогнутой сетки из 400 атомов. Межсеточное расстояние составляло $d = 3.45 \text{ Å}$.

Области когерентного рассеяния шунгитового вещества месторождения Максово отличались от таковых для шунгита месторождения Шуньга. Они содержали вакансии и представляли собой кластеры, сформированные из шести сеток с числом атомов 500 в каждой, причем пять из них плоские, а одна изогнутая. Случайные смещения атомов из положения равновесия составляли 0.1 Å . Вакансии были введены в кластер путем удаления 70 атомов.

В обоих случаях межсеточное расстояние составляло $d = 3.45 \text{ Å}$, а дисперсия угла разворота сеток относительно друг друга 10° .

6. Заключение

Анализ координационных чисел, определенных методом Финбака для нанопористого углерода, полученного

из карбида кремния, показал, что при сохранении средних значений межатомных расстояний распределение атомов по координационным сферам заметно отличается от такового для графита. Наилучшего совпадения расчетной зависимости $H(S)$ с экспериментом удалось достичь для модели, состоящей из одного плоского и шести изогнутых графеноподобных слоев, имеющих как положительную, так и отрицательную кривизну.

Список литературы

- [1] Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. УрО РАН, Екатеринбург (2008). 169 с.
- [2] C. Romero, J.C. Noyola, U. Santiago, R.M. Valladares, A. Valladares, A.A. Valladares. *Materials* **3**, 467 (2010).
- [3] J.M. Carlsson, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046 806 (2006).
- [4] Y. Chen, J.F. Gerald, L.T. Chadderton, L. Chaffron. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2782 (1999).
- [5] C.L. Burket, R. Rajagopalan, H.C. Foley. *Carbon* **45**, 2307 (2007).
- [6] A. Kumar, R.F. Lobo, N.J. Wagner. *Carbon* **43**, 3099 (2005).
- [7] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, 5, 891 (1999).
- [8] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, 8, 1484 (1999).
- [9] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, Ю.А. Кукушкина, А.М. Данишевский. *ФТТ* **42**, 6, 1141 (2000).
- [10] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. *ФТТ* **43**, 1, 132 (2001).
- [11] Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев. *ФТП* **37**, 7, 811 (2003).
- [12] L.A. Aleshina, V.P. Malinenko, A.D. Phouphanov, N.M. Jakovleva. *J. Non-Cryst. Solids* **87**, 350 (1986).
- [13] Л.А. Алешина, О.В. Сидорова, Р.Н. Осауленко, А.Д. Фофанов, А.М. Калинин. Исследовано в России (электрон. журн.) **030**, 297 (2009); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/030.pdf>.
- [14] V. Petkov, R.G. Difrancesco, S.J.L. Billinge, M. Acharya, H.C. Foley. *Phil. Mag. B* **79**, 1519 (1999).
- [15] Е.В. Кучер, А.Д. Фофанов, Е.А. Никитина. Исследовано в России (электрон. журн.) **102**, 1113 (2002); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>.
- [16] Д.В. Лобов, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, А.М. Калинин. Исследовано в России (электрон. журн.) **085**, 889 (2005); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/085.pdf>.
- [17] Е.А. Беленков. *Кристаллография* **44**, 808 (1999).
- [18] В.В. Ковалевский. *ЖНХ* **39**, 1, 31 (1994).
- [19] K. Thomson, K.E. Gubbins. *Lamgmuir* **16**, 5761 (2000).