

На правах рукописи

МАРАМЫГИН Кирилл Вячеславович

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ
АЛМАЗА

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Калужском филиале федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Логинов Борис Михайлович**

Официальные оппоненты: **Стрелов Владимир Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, НИЦ "Космическое материаловедение" ФИК РАН, директор

Соколова Татьяна Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МИЭТ», доцент кафедры «Высшая математика-1»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г.Москва

Защита состоится « 11 » декабря 2013 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.17 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. по адресу: г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5.

Автореферат разослан « 08 » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



С.А.Лоскутов



2901

Она - и

В Калужском филиале МГТУ им. Н.Э. Баумана, под руководством профессора Игоря Владимировича Федосеева, были синтезированы карбонильные кластеры платины и палладия. Исследование их свойств позволило установить, что при определенных условиях, в процессе деструкции карбонильных кластеров платины и палладия образуются кристаллы алмаза. Уникальная совокупность механических, термических и электрофизических свойств алмаза определяет его высокую востребованность в различных сферах традиционного и наукоемкого производства. В связи с этим, разработка новых эффективных и малозатратных методов получения синтетических алмазов является высоко актуальной и практически важной задачей.

Целями диссертационной работы являлись:

- M J T V
 00 00 00
 00 00 00

- исследование средствами компьютерного моделирования особенностей гибридизации углеродных связей в процессе синтеза нитевидных кристаллов алмаза в мягких условиях.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- разработана методика синтеза нитевидных кристаллов алмаза в результате деструкции карбонильных кластеров палладия;
- разработана оригинальная физическая модель образования нитевидных кристаллов в результате деструкции карбонильных кластеров;
- разработана оригинальная методика моделирования для исследования условий определяющих особенности гибридизации углеродных связей в процессе образования нитевидных кристаллов алмаза;
- средствами компьютерного моделирования проведено комплексное исследование влияния различных факторов на структурные особенности гибридизации углеродных связей в процессе синтеза нитевидных кристаллов алмаза;
- установлены оптимальные значения ключевых физических параметров и характеристик исследуемого процесса, обеспечивающие наилучшие статистические характеристики структурно-координационных показателей гибридизации углеродных связей.

Теоретическая и практическая ценность работы состоят в том, что разработанные в работе модель и методы моделирования для исследования специфики гибридизации углеродных связей могут быть использованы для анализа целого ряда задач физики конденсированных сред, а разработанная методика синтеза нитевидных кристаллов алмаза, являясь мало затратной, открывает перспективу серийного производства НКА для удовлетворения потребностей в разнообразных научно-практических областях, связанных с разработкой новых электронных, электро-механических приборов и устройств, а также с разработкой композиционных материалов и др.

Достоверность результатов работы обусловлена корректной постановкой задачи, применением математически обоснованных методов ее решения, соответствием результатов известным экспериментальным данным.

На защиту выносятся следующие положения:

- экспериментальная методика синтеза нитевидных кристаллов алмаза;
- модель и методика моделирования для исследования особенностей процессов гибридизации углеродных связей в процессе синтеза нитевидных кристаллов алмаза;
- полученные средствами компьютерного моделирования статистические характеристики структурно-координационных

показателей гибридизации углеродных связей и их зависимости от физических параметров и характеристик исследуемого процесса.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались на шести конференциях:

1. Региональных научно-технических конференциях «Научеёмкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе» (МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 2009, 2011);
2. 7-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (ВГУ, Суздаль, 2010);
3. 3-ей всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия» (МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 2010).
4. Всероссийских научно-технических конференциях «Научеёмкие технологии, в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе» (МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 2011, 2012);

Публикации. Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 7 работах, в том числе 3 в журналах из Перечня ВАК РФ.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 115 страницах текста, содержит 44 рисунка, 11 таблиц, 131 библиографическое название.

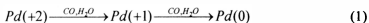
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, ее практическое значение, формулируются основные цели исследования и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы. В ней проводится рассмотрение и анализ методов и результатов современных теоретических и экспериментальных исследований взаимодействия монооксида углерода с d-металлами.

Во второй главе диссертации проводится описание разработанной методики синтеза нитевидных кристаллов алмаза и исследование их физических свойств. Синтез НКА проводился на основе деструкции карбонильных соединений палладия, которые, в свою очередь, синтезировались в результате взаимодействия монооксида углерода с солянокислым раствором дихлорида палладия PdCl_2 при атмосферном давлении. В результате взаимодействия CO с раствором хлорокомплекса $\text{Pd}(+2)$ происходит восстановление $\text{Pd}(+2)$ до $\text{Pd}(0)$ и выделение палладия в осадок в виде тонкодисперсного порошка, так называемой палладиевой

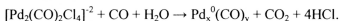
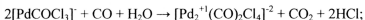
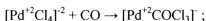
черни. Механизм данного процесса является многоступенчатым, состоящим из ряда основных и промежуточных стадий, что можно выразить схемой:



Каждая из стадий (1) включает в себя образование соответствующего карбонила палладия с его последующим редоксораспадом за счет внутрисферной реакции:



что приводит к образованию нового карбонила с более низкой степенью окисления атома палладия:



Таким образом, синтезируемая палладиевая чернь не является металлическим палладием, а представляет собой карбонильный кластер палладия(0) переменного состава $Pd_x(CO)_y$. При исследовании синтезируемой палладиевой черни было обнаружено присутствие других фаз в виде тонких нитевидных образований. Для отделения палладия от неметаллических продуктов карбонильных кластеров в результате деструкции, палладиевая чернь подвергалась обработке царской водкой или концентрированной соляной кислотой и перекисью водорода. При этом практически весь палладий растворялся, а раствор отфильтровывался. В нерастворенном остатке наблюдали неметаллические продукты деструкции (см. рис.1), которые не растворялись в царской водке и плавиковой кислоте и не изменялись при нагревании до температуры в 800°C. Нитевидные образования характеризуются упругими свойствами, диаметром в интервале значений от 10÷400 мкм и протяженностью до 2 см. Геометрическая форма синтезируемых нитей является преимущественно прямолинейной, однако встречаются также как и изогнутые, так и структурированные системы из сросшихся и разветвленных волокон, а на некоторых нитях можно наблюдать кольцевые утолщения (как на стволах бамбука) и кольцевидные образования (как почки на ветвях растений).

Скорость образования и устойчивость карбонильных кластеров $Pd_x(CO)_y$ определяется условиями, при которых происходит взаимодействие CO с раствором хлорокомплекса Pd(+2). В общем случае такими условиями

являются температура, концентрации ионов $\text{Pd}(+2)$, H^+ , Cl^- , молекул воды и парциального давления CO .

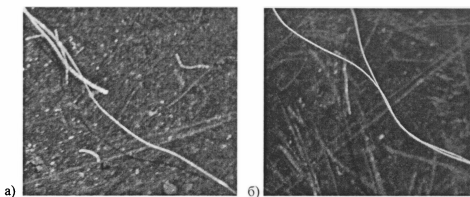


Рис.1. Нитевидные кристаллы алмаза (увеличение 30 раз)

Элементарные расчеты показывают (см. табл. 1.), что с увеличением нуклеарности карбонильного кластера происходит уменьшение содержания углерода. Поскольку уменьшению содержания углерода сопутствует уменьшение возможного выхода углеродных фаз при его деструкции, в процессе взаимодействия монооксида углерода на растворы хлорокомплексов $\text{Pd}(+2)$, поэтому следует выбирать условия, благоприятные для образования карбонильных кластеров с невысокой величиной нуклеарности.

Таблица 1.

Влияние нуклеарности кластера на содержание углерода

Состав кластера	$\text{Pd}_2(\text{CO})_2$	$\text{Pd}_4(\text{CO})_3$	$\text{Pd}_8(\text{CO})_5$	$\text{Pd}_{16}(\text{CO})_9$	$\text{Pd}_{32}(\text{CO})_{17}$
C/Pd, % вес.	11,5	8,5	7,1	6,4	6,0
C/Pd, атомн	1	0,75	0,62	0,56	0,53

Проведенный анализ позволил экспериментально установить увеличение содержания углеродной фазы в порошках палладия, полученных в водно-ацетоновом растворе, по сравнению с образцами, выделенными из водных растворов при прочих равнозначных условиях. При этом было установлено, что увеличение доли органического компонента в растворе приводит к уменьшению размера карбонильного кластера. Количественные характеристики данных результатов представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Влияние ацетона на характерные размеры кластеров

Объемное содержание ацетона в растворе [%]	Характерные размеры кластеров [%]		
	< 1,7 мкм	1,7 ÷ 2,2 мкм	2,2 ÷ 2,7 мкм
20,0	54,6	18,0	12,3
37,5	55,9	18,7	12,5
53,0	66,5	21,3	9,6

Продукты деструкции исследовались с помощью рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Для увеличения долевого содержания углеродных продуктов в материале разложения карбонильных кластеров проводилось химическое обогащение путем обработки смесью, состоящей из соляной кислоты и перекиси водорода. Подготовленные матрицы подвергли рентгеновской дифрактометрии. Характерные штрих-формы полученных дифрактограмм представлены на рис. 2.

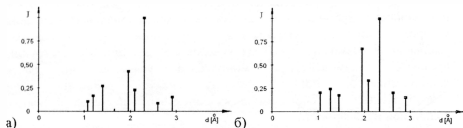


Рис.2. Характерные штрих-формы рентгеновских дифрактограмм

Анализ полученных дифрактограмм показывает, что во всех образцах присутствуют пики, соответствующие наиболее интенсивным пикам алмаза: $d=2,06$; $1,26$; $1,07\text{\AA}$. Пики $d=2,25$; $1,94$; $1,38\text{\AA}$ характерны для кристаллов палладия, пики $d=2,61\text{\AA}$ и $d=2,87\text{\AA}$ свидетельствуют, соответственно, о наличии графита и фуллерена.

Спектры комбинационного рассеяния позволяют определять валентные углы и межатомные расстояния в молекулах, что дает возможность идентифицировать межуглеродные связи в зависимости от типа гибридизации: sp^3 , sp^2 , sp и таким образом определять модификации углерода – алмаз, графит, карбин, сажа и их совокупности. При анализе спектров комбинационного рассеяния следует исходить из того, что любое искажение кристаллической решетки сразу же сказывается на положении частот пиков колебаний, принадлежащих тому или иному молекулярному фрагменту. Анализ совокупности полученных результатов показал, что доминирующими пиками спектров КР являются области, характеризующиеся

следующими значениями Рамановского смещения: 1600; 1330; 1280 см^{-1} . Первое значение – 1600 см^{-1} соответствует sp^2 гибридизации, значения 1330 и 1280 см^{-1} отвечают гибридизации sp^3 . Известно, что отклонения в пределах 5÷7% в спектрах Рамановского рассеяния от величины 1333 см^{-1} , присущей структуре идеального алмаза, свидетельствуют о деформационных искажениях sp^3 гибридизации, характерных для наноразмерных алмазных фазовых включений. Таким образом, можно предположить, что образующиеся в результате деструкции карбонильных кластеров углеродные нити имеют сложную гетерогенную структуру атомарных связей задаваемую не только sp^3 гибридизацией, но и sp^2 гибридизацией.

В третьей главе диссертации проведено описание разработанной модели и методики моделирования для исследования процессов синтеза НКА и особенностей гибридизации углеродных связей. Анализ совокупности результатов по исследованию особенностей образования НКА, проведенный во второй главе диссертации, а также результатов теоретического и экспериментального анализа процессов взаимодействия монооксида углерода с поверхностями d-металлов, проведенный в первой главе диссертации, позволяет предложить следующую модель образования НКА. Синтез карбонильных соединений палладия связан с образованием наночастиц палладия с адсорбированными на их поверхности молекулами монооксида углерода, частичная диссоциация которых сопровождается диффузией атомов углерода внутрь наночастиц палладия, что, в конечном итоге приводит к обогащению палладиевой черни как молекулами монооксида углерода и так атомарным углеродом. С учетом большой энергетической целесообразности окислительно-восстановительного распада молекул монооксида углерода по реакции Будуара, следует полагать, что при определенных условиях возникают благоприятные ситуации для протекания цепных реакций Будуара. Конечными продуктами реакции Будуара являются двуокись углерода и углерод, энтальпия реакции составляет $\Delta H = -170,613$ кДж/моль и атомарное содержание углерода в палладиевых кластерах может превышать 15%. Упрощенные вычисления суммарной кинетической энергии для массива молекул двуокиси углерода, отвечающего в соответствии с реакции Будуара массовому содержанию углерода в объеме характерной алмазной нити показывают, что величина этой энергии без учета потерь на деформацию и разогрев палладиевого окружения в пересчете на температуру и давление превышает значения $4 \cdot 10^{40}$ К и $2 \cdot 10^{11}$ Па. С учетом явно выраженной одномерной протяженности образующихся нитевидных кристаллов, следует полагать, что выделяющиеся в большом количестве молекулы двуокиси углерода обладая высокой кинетической энергией прорезают в образующейся губчатой структуре палладиевой черни одномерные нитевидные каналы – «трубки взрыва», в которые устремляется выделяющийся атомарный углерод и в

которых реализуются термодинамические условия благоприятные для синтеза НКА, т.е. реализуется своего рода «миниатюрный кимберлит». В процессе моделирования основное внимание было уделено анализу и выявлению условий определяющих характер гибридизации углеродных связей в процессе образования нитевидных кристаллов алмаза. Моделирование проводилось в приближении сильных связей с использованием методов молекулярной динамики (Tight-Binding Molecular Dynamics method). С одной стороны, данный подход является существенно менее затратными по отношению к методам *ab initio*, а, с другой стороны, является достаточно корректными для адекватного воспроизведения особенностей изменения электронной плотности при образовании ковалентных связей.

Моделирование проводилось в задаваемых интервалах значений температур ($T_n \div T_n$) и давлений ($P_n \div P_n$). Расчет сил межатомарного взаимодействия проводится на основе градиента полной энергии, потенциальная компонента которой сначала определяется в молекулярно-динамическом приближении, на основании потенциала Терсоффа, что позволяло решать кинематические уравнения движения для большого число взаимодействующих атомов на основе алгоритма Верлета с заданным от 1 до 5 фс шагом по времени, а термодинамические условия, давление и температуру, поддерживать на основе алгоритма Берендсена. Полученные в МД приближении структуры уравнивались на основе метода сильных связей. Допустимая ошибка вычислений при этом составляла 0,001 эВ/атом. Начальное расположение атомов в модельном объеме задавалось случайным образом, начальные скорости выбирались также случайным образом в соответствии с распределением Максвелла. Модельный объем представлял собой 3х3х6 модельных ячеек, совокупность которых содержала 648 атомов углерода. Для исключения влияния границ модельного объема использовались периодические граничные условия.

В четвертой главе диссертации, средствами компьютерного моделирования, проведено исследование влияния различных факторов на формирование ковалентных связей атомов углерода, характеризующих sp^3 гибридизацией. Согласно современным представлениям теории термического выброса (thermal spike theory), к числу важнейших условий, определяющих тип гибридизации образующихся химических связей между атомами углерода в процессе их взаимодействия, относятся не только пиковые значения температуры ($T_{тв}$) и давления ($P_{тв}$), но и скорость охлаждения системы (ΔT) после термического выброса. Анализ влияния давления на структурные особенности гибридизации углеродных связей проводился для различных значений ($P_{тв}$), которым отвечали следующие значения удельной плотности углерода: 3,0; 3,1; 3,2; 3,3; 3,4; 3,5; 3,6; 3,7 3,8; 3,9; 4,0 г/см³. Во всех случаях значения $T_{тв}$ и ΔT задавалось равным соответственно 7300°K и 500°K/пс. В табл. 3 представлены результаты

анализа особенностей гибридизации углеродных связей на основе координационных чисел (КЧ). Полученные результаты показывают, что по мере увеличения формирующего давления, характеризуемого плотностью ($\rho_{\text{пл}}$), количество атомов углерода с sp^3 гибридизацией неуклонно возрастает, вплоть до значения ($\rho_{\text{пл}}$)₉ = 3,9 г/см³, при котором достигается максимальный процент числа атомов с КЧ $i=4$ равный 96%. Наряду с анализом процентного содержания атомов углерода, характеризующихся различными значениями КЧ, большой интерес представляет также анализ образования атомарных кластеров, в которых все атомы связаны между собой связями sp^3 . Результаты данного анализа представлены в последнем столбце табл.3.

Таблица 3.

Координационные характеристики гибридизации связи атомов углерода, полученные при различных значениях плотности

Плотность ($\rho_{\text{пл}}$) [г/см ³]	Число атомов n с координационным числом равным " i " [%]					Число кластеров ($n > 30$) с КЧ $i = 4$
	$i = 4$	$i = 3$	$i = 2$	$i = 1$	$i = 0$	
3,1	39±0,5	52±0,5	8±0,5	1±0,5	0±0,5	0
3,2	46±0,5	48±0,5	4±0,5	2±0,5	0±0,5	0
3,3	54±0,5	40±0,5	5±0,5	1±0,5	0±0,5	0
3,4	53±0,5	41±0,5	4±0,5	2±0,5	0±0,5	0
3,5	69±0,5	27±0,5	3±0,5	1±0,5	0±0,5	0
3,6	76±0,5	23±0,5	1±0,5	0±0,5	0±0,5	3 (32; 36; 47)
3,7	81±0,5	19±0,5	0±0,5	0±0,5	0±0,5	5 (35; 41; 49; 55; 67)
3,8	87±0,5	13±0,5	0±0,5	0±0,5	0±0,5	7 (37; 41; 48; 59; 87; 98; 117)
3,9	96±0,5	4±0,5	0±0,5	0±0,5	0±0,5	5 (31; 37; 41; 44; 52)
4,0	89±0,5	9±0,5	2±0,5	0±0,5	0±0,5	3 (23; 31; 37)

Сопоставление полученных результатов показывает, что наилучшая ситуация с точки зрения образования алмазоподобных кластеров реализуется при формирующем давлении, отвечающем $(\rho_{\text{пл}})_8 = 3,8 \text{ г/см}^3$. В этом случае образуется наибольшее число кластеров, причем их размеры также являются наибольшими.

Достаточно информативным обобщением структурного анализа на основе координационных чисел является анализ с использованием функций радиального распределения $f(r)$. Данные функции представляют собой нормализованное и статистически взвешенное по объему распределение расстояний от заданного атома до соседних, причем помимо ближайшей сферы атомарного окружения рассматриваются также и последующие, что позволяет судить о степени кристаллического совершенства исследуемого образца.

На серии рис.3 представлены функции радиального распределения для алмазоподобных кластеров, моделируемых при различных значениях формирующего давления.

Сопоставление данных рисунков показывает, что наибольшим сходством с идеальной структурой алмаза обладают кластеры, характеризуемые значениями $(\rho_{\text{пл}})_{7,8}$ равными 3,7 и 3,8 г/см^3 (рис. 3(г), 3(д)) и при изменении $\rho_{\text{пл}}$ в большую или меньшую стороны наблюдаются существенные искажения структуры решетки кластера.

Планарная функция распределения углов между ближайшими ковалентно связанными соседними атомами – функция $f(\theta)$, также является характеристикой качества структуры кристалла. Для идеального алмаза эта функция вырождается в линию, отвечающую значению угла $\theta = 109,47^\circ$, поэтому характер и степень размытости распределения $f(\theta)$ определяют степень несовершенства структуры. Данные, представленные на серии рис.4, в полной мере соответствуют отмеченным ранее особенностям наилучшего сходства с идеальной структурой для кластеров, характеризуемых значениями $(\rho_{\text{пл}})_{7,8}$ равными 3,7 и 3,8 г/см^3 (рис. 3(г), 3(д)).

Таким образом, вариация значений формирующего давления, при выбранных значениях уровня термического выброса $T_{\text{тв}}$ и скорости охлаждения ΔT показывает, что наилучшие результаты с точки зрения близости формируемой углеродной структуры к структуре совершенного алмаза реализуются при значениях формирующего давления из диапазона 3,7÷3,8 г/см^3 .

Для выяснения особенностей влияния скорости охлаждения на структурные характеристики гибридизации углеродных связей проводилась вариация базового значения $\Delta T = 500 \text{ }^\circ\text{К/пс}$ с шагом $\Delta t = 150 \text{ }^\circ\text{К/пс}$ в интервале скоростей от 200 до 1100 $^\circ\text{К/пс}$ при фиксированных значениях и $(P_{\text{пл}})_n = (P_{\text{пл}})_8$ и $T_{\text{тв}} = 7300 \text{ }^\circ\text{К}$. Полученные результаты представлены в табл.4.

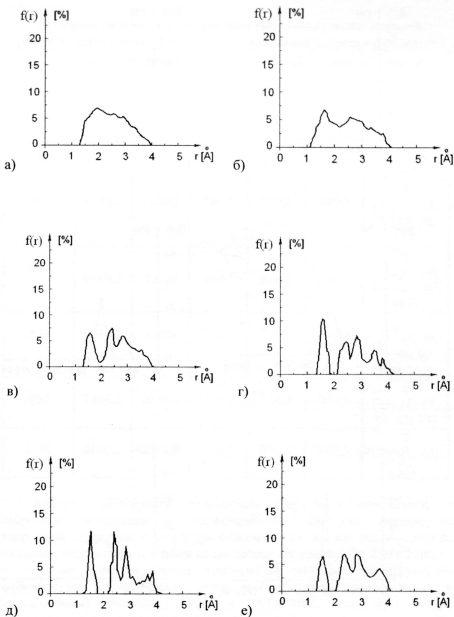


Рис.3. Функции распределения $f(r)$ для кластеров, полученных при различных значениях формирующего давления: $(\rho_{\text{пл}})_n = 3,1$ (а); 3,3(б); 3,5(в); 3,7(г); 3,8(д); 4,0(е) г/см³

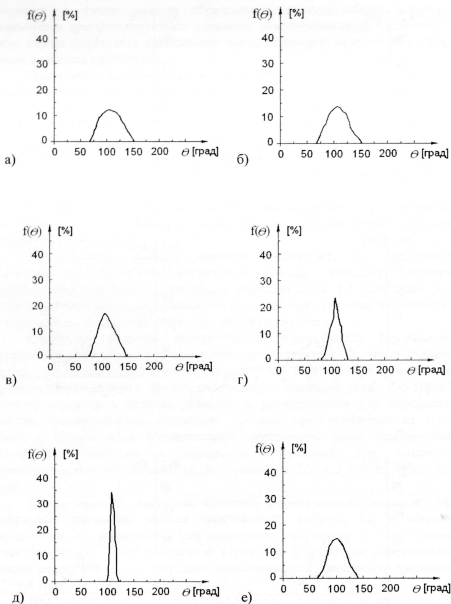


Рис.4. Функции распределения $f(\theta)$ для кластеров, полученных при различных значениях формирующего давления: $(\rho_{\text{нз}})_n = 3,1$ (а); 3,3(б); 3,5(в); 3,7(г); 3,8(д); 4,0(д) г/см³

Таблица 4.

Координационные характеристики гибридизации связи атомов углерода, полученные при различных значениях скорости охлаждения

$\Delta T [^{\circ}\text{K/ps}]$	Число атомов n с координационным числом равным " i " [%]					Число кластеров ($n > 30$) с КЧ $i = 4$
	$i = 4$	$i = 3$	$i = 2$	$i = 1$	$i = 0$	
200	$28 \pm 0,5$	$57 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	0
350	$65 \pm 0,5$	$27 \pm 0,5$	$8 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	2 (35; 41)
500	$87 \pm 0,5$	$13 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	7 (37; 41; 48; 59; 87; 98; 117)
650	$91 \pm 0,5$	$9 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	7 (36; 39; 44; 61; 79; 102; 119)
800	$93 \pm 0,5$	$7 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	8 (33; 34; 49; 57; 86; 95; 102; 109)
950	$74 \pm 0,5$	$26 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	6 (35; 36; 47; 58; 81; 93)
1100	$61 \pm 0,5$	$36 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	4 (32; 41; 44; 55)

Анализ совокупности полученных результатов показывает, что наилучшие показатели и характеристики близости формируемой углеродной структуры к структуре совершенного алмаза реализуются при значениях скорости охлаждения из диапазона значений (650÷800) $^{\circ}\text{K/ps}$.

Анализ влияния уровня температуры выброса на структурные особенности гибридизации углеродных связей проводился при фиксированных значениях $(P_m)_s$ и $(\Delta T)_s = 800$ $^{\circ}\text{K/ps}$, при которых структурные характеристики углеродных связей образующегося материала наиболее точно соответствовали характеристикам идеального алмаза. Значения $(T_{tr})_k$ варьировались в диапазоне от 4300 до 8300 $^{\circ}\text{K}$. Полученные результаты представлены в табл.5.

Таблица 5.

Координационные характеристики гибридизации связи атомов углерода, полученные при различных значениях температуры выброса

$(T_{\text{в}})[^{\circ}\text{K}]$	Число атомов n с координационным числом равным " i " [%]					Число кластеров ($n > 30$) с КЧ $i = 4$
	$i = 4$	$i = 3$	$i = 2$	$i = 1$	$i = 0$	
4300	$68 \pm 0,5$	$27 \pm 0,5$	$5 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	3 (37; 47; 56)
5300	$81 \pm 0,5$	$19 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	5 (37; 45; 67; 74; 85)
6300	$93 \pm 0,5$	$7 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	7 (43; 53; 57; 96; 105; 112; 129)
7300	$93 \pm 0,5$	$7 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	8 (33; 34; 49; 57; 86; 95; 102; 109)
8300	$79 \pm 0,5$	$21 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,5$	7 (31; 37; 44; 61; 67; 82; 88)

Анализ и сопоставление результатов, представленных в табл.5 позволяет заключить, что оптимальным значениям температур выброса соответствует диапазон значений, принадлежащий интервалу от 6300 до 7300 $^{\circ}\text{K}$.

Сопоставление результатов проведенного моделирования с экспериментальными результатами влияния концентраций компонент в растворах полученных во второй главе диссертации, позволяют предположить, что механизмы управления качеством синтезируемых НКА непосредственно связаны с концентрацией водно-органических компонент в растворах при образовании карбонильных кластеров и с особенностями морфологи синтезируемой палладиевой черни. С одной стороны, вариация концентрации водно-органических компонент при образовании карбонильных кластеров приводит к уменьшению размеров формирующихся карбонилсодержащих наноразмерных доменов и к увеличению концентрации в них углерода, что содержательно представляет собой энергетический и массовый ресурс синтезируемых НКА. С другой стороны, морфология и плотность губчатой структуры палладиевой черни непосредственно предопределяет пространственно-геометрические параметры и характеристики протяженных каналов прорезаемых

высокоэнергетическими молекулами двуокиси углерода, что, в свою очередь, влияет на реализацию благоприятных термодинамических условий синтеза НКА. Таким образом, в результате подбора оптимальных комбинаций в соотношении водно-органических компонент и плотностно-морфологических характеристик можно обеспечить технологические условия синтеза НКА с наилучшими показателями структуры и характеристик гибридизации углеродных связей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана новая экспериментальная методика синтеза нитевидных кристаллов алмаза, основанная на деструкции комплексов карбонильных кластеров палладия в условиях комнатной температуры и давления.

2. Проведены экспериментальные исследования структурных свойств кристаллической решетки НКА; на основании результатов рентгеновской дифрактометрии и комбинационного рассеяния установлено, что синтезируемые НКА характеризуются преимущественной sp^3 гибридизацией углеродных связей.

3. Разработана оригинальная модель и методика моделирования процессов синтеза НКА, позволяющая проводить исследования характеристик гибридизации образующихся углеродных связей и условий, определяющих специфику и особенности данных характеристик.

4. Впервые, средствами моделирования процессов синтеза НКА, получены и проанализированы ключевые характеристики гибридизации углеродных связей и их зависимости от формирующего давления, пиковой температуры выброса и скорости охлаждения.

5. Получены интервальные оценки для оптимальных значений физических параметров и характеристик моделируемой системы, при которых реализуются наилучшие показатели структурно-координационных характеристик гибридизации углеродных связей.

6. Предложена интерпретация экспериментально наблюдаемым закономерностям влияния концентрации водно-органических компонент раствора на характеристики образующихся карбонильных кластеров и сформулированы рекомендации для обеспечения условий синтеза НКА с наилучшими характеристиками структуры.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Марамыгин, К.В. Моделирование процессов синтеза нитевидных кристаллов алмаза в мягких условиях / К.В. Марамыгин, А.П. Коржавый, Б.М. Логинов, М.Б. Логинова, И.В. Федосеев // Наукоемкие технологии. 2013. Т. 14, № 7. С. 4-19.

2. Марамыгин, К.В. Образование алмазов и других углеродных фаз при деструкции карбонильных кластеров палладия / К.В. Марамыгин, И.В. Федосеев, А.П. Коржавый // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, №12. С. 1586-1588.
3. Марамыгин, К.В. Образование алмазов и других углеродных фаз при деструкции гетероядерных Pt-Pd карбонильных кластеров / К.В. Марамыгин, И.В. Федосеев, Н.С. Герасимова // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, №12. С. 1289-1293.
4. Марамыгин, К.В. Способ получения нитевидных алмазов / К.В. Марамыгин, И.В. Федосеев, Б.М. Логинов, А.С. Гордеев // Патент: № 2469781. Заявка № 2011116672 от 28.04.2011. Зарегистрировано ГРИ РФ от 20 декабря 2012 г.
5. Марамыгин, К.В. Образование алмазных нитей в мягких условиях / К.В. Марамыгин, И.В. Федосеев, А.С. Гордеев // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства: Материалы 7-ой Международной конференции. Владимир: 2010. С. 394.
6. Марамыгин, К.В. Синтез алмазов из монооксида углерода / К.В. Марамыгин, Н.В. Шмаков, В.В. Прасицкий, И.В. Федосеев // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства: Материалы 7-ой Международной конференции. Владимир: 2010. С. 395.
7. Марамыгин, К.В. Методология моделирования и анализа образования химических связей в гетерогенных системах / К.В. Марамыгин, Ю.С. Белов, М.Б. Логинова, А.В. Пономарев // Труды МГТУ. 2012. Т. 604. Методы исследования и проектирования сложных технических систем. С. 159-167.