

УДК 666.233

Г. С. Юрьев (г. Новосибирск, Россия)

В. Ю. Долматов (г. Санкт-Петербург, Россия)

Рентгеноструктурный анализ детонационных наноалмазов

Представлен структурный анализ порошков детонационных наноалмазов. Описана методика анализа, разработанная сравнением экспериментальных и теоретических дифракционных картин, рассчитанных на основе компьютерных моделей наноалмазов. Детонационные наноалмазы охарактеризованы в зависимости от их формы, величины, параметров кристаллической решетки, распределения атомов в них. Определены параметры решетки новых синтезированных авторами и другими исследователями детонационных наноалмазов. Определено качество детонационных наноалмазов в соответствии с распределением атомов, которое отличается от распределения атомов в натуральных алмазах и зависит от параметров решетки и величины детонационных наноалмазов. Установлено, что параметры решетки для новых детонационных наноалмазов, синтезированных в присутствии восстановителей, соответствуют параметрам натурального алмаза, что свидетельствует об их высоком качестве.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, рентгеноструктурный анализ, параметры решетки, восстановитель.

ВВЕДЕНИЕ

По существу почти все, что известно о пространственной 3D структуре веществ и материалов, получено методом дифракции рентгеновских лучей (картины XRD), медленных нейтронов и быстрых электронов. При этом необходимы знания кристаллографии, кристаллохимии, межчастичного взаимодействия, компьютерного моделирования, визуализации 3D структуры на уровне атомов. Для максимально полного изучения структуры наночастиц (НЧ), включая детонационные наноалмазы (ДНА), в связи с отсутствием в них дальнего порядка и имеющейся малой рассеивающей способностью необходима высокая интенсивность синхротронного излучения ускорителей электронов, которая позволит осуществить высокую монохроматизацию излучения и высокое разрешение дифракционного пространства.

Алмаз является одним из наиболее важных материалов для практического использования благодаря своим уникальным свойствам: твердости, сопротивлению износу, высокому коэффициенту теплового расширения и тепловой проводимости.

Исследователи ДНА практически не уделяют внимания созданию компьютерных моделей нанокристаллов (НК) и НЧ в совокупности с XRD картинами. В алмазе рассчитывают распределение атомов по координационным сферам (КС) относительно атома, выбранного в качестве центрального, причем это распределение происходит периодами плотного и неплотного заполнения КС. Распределение атомов в НК ограничено конкретной КС и опреде-

ляет число атомов в нем. Картина XRD является характеристическим свойством ДНА [1, 2]. Для определения величины ДНА необходимо сравнение контуров дифракционных отражений теоретической и экспериментальной картин XRD. В настоящее время возможна характеристика гибридной НЧ (остов/оболочка) до осуществления ее синтеза на основе расчета ее картины XRD по гипотетической модели и картин частиц ее составляющих [3].

Известны публикации по структуре синтезируемых ДНА, которые имеют сферическую форму и представляются состоящими из остова с искаженной структурой алмаза, окруженного неупорядоченной (аморфной) графитовой оболочкой размером 8 Å, сформированной из sp^3/sp^2 связанных атомов углерода [4]. В гибридной сферической двухфазной НЧ алмаз/графит рассмотрена возможность определения фазы графита [5] и минимальной ее части на фоне алмаза [6].

Различные исследователи определяют диаметр ДНА, согласно экспериментальным картинам XRD, как 30—50 Å и указывают на существование алмазной структуры, но редко — на определение параметров кристаллической решетки и ближайших межатомных расстояний. Описаны синтезированные ДНА двух размеров, коагулированные из жидких капель [7]. При регистрации картин XRD ДНА исследователи обращают внимание, что характер картин ДНА аналогичен картинам алмаза. Однако параметры кристаллической решетки ДНА, согласно этим картинам, отклоняются как в большую сторону [7], так и меньшую [8] от параметров алмаза.

Ранее была изучена структура [9—13] ДНА, синтезированных детонацией сплава ТГ 40/60. В данной работе описана структура новых ДНА [14—18], синтезированных подрывом взрывчатых веществ (ВВ) аналогичного состава в среде восстановителей, а также ДНА других производителей. Изучение структуры новых синтезируемых ДНА и ДНА других производителей является систематическим и выполнено в одних условиях как экспериментальных (регистрация картин XRD), так и методических (сравнение теоретических картин XRD с экспериментальными). Установлено, что новые синтезированные в присутствии восстановителей ДНА имеют параметры решетки алмаза и отсутствие фаз примесей. Также показано, что при несоответствии параметра решетки ДНА параметру решетки алмаза распределение атомов по КС в ДНА отличается от распределения атомов в классическом алмазе. При этом атомы распределяются в остове по КС аналогично алмазу, а в оболочке это распределение отличается из-за упомянутого отклонения в параметрах решетки. Показана необходимость сравнения экспериментальной и рассчитанной картин XRD [14—18] согласно межатомным расстояниям, зависящим от параметров решетки. В случае существования примесей в алмазосодержащей шихте (АШ) обращено внимание на сжатие решетки ДНА. На возможность сжатия параметра решетки ДНА указано в [19].

Развитие рентгеноспектрального метода (EXAFS) как структурного анализа для изучения ближнего порядка веществ показало, что определение межатомных расстояний в соседних КС может отличаться друг от друга менее чем на 0,1 Å [20], что является некорректным при размере атома порядка 1—1,5 Å. В последние годы для характеристики структуры НК, не имеющих дальнего порядка, измеряют параметры кристаллической решетки [21, 22] с использованием уравнения рентгеновской дифракции $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$, которое выведено для веществ, обладающих дальним порядком. В публикации [23] указано на некорректность таких результатов и необходимость сравне-

ния экспериментальной и рассчитанной картин XRD согласно межатомным расстояниям [24], зависящим от параметров решетки.

Целью работы было изучение структуры ДНА, контроль их характеристического свойства — картин XRD, определение величины и связи ДНА со структурой, формой, параметрами решетки.

Данный развиваемый метод имеет большое значение для повышения эффективности массового производства и качества ДНА благодаря контролю соответствия 3D структуры ДНА структуре макроалмаза натурального алмаза. Были изучены ДНА различных производителей, структуры которых заметно отличаются друг от друга, что чаще всего объясняется различием условий синтеза.

ДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

Рентгеноструктурный анализ нанопорошков ДНА выполняли на основе экспериментальной картины XRD, регистрацию которой осуществляли на θ -2 θ дифрактометре (схема Брэгга-Брентано) высокого разрешения с использованием интенсивного синхротронного излучения (СИ) накопителя электрон-позитронных пучков (второй канал ВЭПП-3, ИЯФ РАН СО РАН, Новосибирск [25]). Высокое разрешение картин по дифракционным углам позволяло определять параметры кристаллической решетки ДНА. Величина и форма ДНА (сферическая, несферическая) были определены согласно контурам дифракционных отражений.

Расчет картин XRD осуществляли из первых принципов согласно аналитической зависимости интенсивности излучения от межатомных расстояний в изучаемом веществе, которые, в свою очередь, определяли на основе координат пространственной модели строения изучаемых поликристаллических наноразмерных ДНА, независимо дифрагирующих друг от друга [25]:

$$I(s) = \sum_i^N \sum_j^N f_i(s) f_j(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \quad (1)$$

где $I(s)$ — рассчитанная дифракционная картина НК; r_{ij} — межатомные расстояния в НК; $f(s)$ — атомный фактор рассеяния атомов; $s = (4\pi\lambda)\sin\theta$, \AA^{-1} — вектор рассеяния (импульс отдачи); N — число атомов в НК.

Определение параметров кристаллической решетки, величины и формы НК осуществляли для веществ, кристаллическая структура которых была предварительно изучена. Теоретический расчет картины для наноалмаза (НА) сначала выполняли согласно уравнению (1). Эту картину сравнивали с экспериментальной для ДНА и устанавливали различие положений (и интенсивности) отражений: при различии положения отражений определяли параметры кристаллической решетки ДНА, при различии интенсивности, например, отражения (111) — кристаллографическое направление, которое развито в ДНА, при отличии формы отражений — полидисперсность ДНА.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ НАНОАЛМАЗОВ

Компьютерная модель НА была создана на основе известной элементарной ячейки (ЭЯ) алмаза [26]: параметров кристаллической решетки, координат атомов и их позиций в ней, пространственной группы симметрии [27], значения межатомного расстояния в алмазе 1,5445 \AA [28].

ЭЯ транслировали по осям x , y , z согласно выбранным необходимым шагам трансляции Δx , Δy , Δz . После осуществления трансляции рассчитывали массив координат атомов в 3D пространстве НА необходимой протяженности.

В процессе расчета параметров ближнего порядка на дисплей была выдана гистограмма — зависимость количества атомов $N_{\text{КС}}$ в каждой КС от $r_{\text{КС}}$ — радиуса КС, которая позволяла определить необходимый максимальный радиус сферического НА. В случае модельного НА после трансляции элементарной ячейки гистограмма показывала сначала рост этой зависимости от конкретного “центрального” атома, выбранного в ЭЯ, до центра граней куба, а затем — спад до вершин. Величину радиуса для сферического НА, в котором известны координаты атомов, выбирали в области гистограммы до ее спада. В случае использования всего массива координат форма несферического НА будет зависеть от параметров решетки и выбранных шагов трансляции. Размер НА с учетом шагов трансляции ЭЯ дал представление о его форме и числе атомов в каждой КС.

Сферическая модель НА конкретной величины (протяженности в пространстве) может быть ограничена последней выбранной КС. В такой модели известны координаты всех атомов. Это позволило рассчитать теоретическую картину XRD НА, сравнить ее с экспериментальной и определить параметры кристаллической решетки НА, величину ДНА (радиус R). В соответствии с заданным параметром решетки, радиусом атомов и их координатами были рассчитаны параметры ближнего порядка — радиусы и число атомов в каждой КС. Это позволило определить размер сферического НК и число атомов в нем.

СИНТЕЗ ДНА

Для технических применений ДНА (например, в гальванике, в полировании, в маслах и смазках, в медицине, биологии и т. д.) необходимо их высокое качество. В ДНА не должно быть несгораемых примесей (техногенных загрязнений — окислов и карбидов металлов). Они должны содержать максимально возможное количество углерода, т. е. иметь совершенный элементный состав и параметры кристаллической решетки макроалмаза. Был разработан новый способ получения ДНА подрывом заряда ТГ 40/60 взрывчатых веществ в оболочке из водного раствора восстановителей. Использование оболочки из конденсированной фазы (вода или лед) удерживает продукты детонации в геометрических размерах заряда дополнительное время, что позволяет углероду более полно перейти в праструктуру алмаза. Детонацию заряда ВВ осуществляли в водной среде в присутствии активных восстановителей при весовом соотношении взрывчатого вещества к восстановителю как 1:0,1 — 10,0 [29, 30].

Подрыв заряда ВВ осуществляли во взрывной камере объемом 1 м^3 , весовое соотношение ВВ:вода поддерживали как 1:6, вес заряда — 0,6 кг, среда подрыва — продукты предыдущих детонаций.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПРИМЕСЕЙ И ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ДНА

Экспериментальные картины XRD образцов ДНА представлены на рис. 1—15. Согласно положениям отражений hkl от кристаллографических плоскостей на картинах установлено присутствие поликристаллических (ПК) фаз примесей. При характеристике фазы ДНА использовали компьютерные

модели ДНА, которые различались в зависимости от величины, формы и параметров кристаллической решетки. Отражения ПК фаз выявлены сравнением положений их отражений на экспериментальных и теоретически рассчитанных картинах. При определении химических соединений фаз примесей использовали рентгеноспектральный элементный анализ образцов на присутствие металлов (Fe, Cr, Al, Na, K, Cu, Mg, Mn, Ti, Pb). Идентификацию различных ПК соединений, содержащих эти элементы (а также включающих углерод, азот, кислород как участников процесса синтеза), выполняли с помощью картотеки дифракционных отражений [31].

Расчеты дифракционных картин осуществляли при различных значениях величины параметров решетки ДНА и отсутствии дальнего порядка. После сравнения теоретической и экспериментальной картин XRD определяли параметры решетки по положению их отражений, а величину НК — по ширине отражений. При этом на ширину отражений влияла сравнимость величины ДНА с используемой длиной волны. Экспериментальные дифракционные картины регистрировали с высоким разрешением дифракционного пространства, что обеспечивалось отношением $\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$, малой расходимостью излучения, практически отсутствием поляризации СИ, которое поляризовано в горизонтальной плоскости орбиты ускорителя, и осуществлением детектирования дифракционного пространства в вертикальной плоскости.

Метод рентгеноструктурного анализа с использованием СИ высокой интенсивности позволяет регистрировать картины, включая детали (“пьедесталы” отражений и “плечи” на фронтах отражений), которые, как правило, в данной работе воспроизводили теоретическим расчетом. Для всех ДНА наблюдали образование полидисперсных ДНА. Их картины XRD были представлены суммой независимых картин, рассчитанных для различных величин и параметров решетки. Сравнение картин, полученных экспериментальным и теоретическим путем, показало, что величины (радиус R , Å) и параметры решетки ДНА зависят от условий синтеза. Сильное отражение (111) ДНА представлено на рис. 1—15, б.

СТРУКТУРА ДНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ БЕЗ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

На рис. 1, а приведена экспериментальная картина XRD образца 13 (табл. 1) из стандартной АШ с содержанием, % (по массе): ДНА — 41,7, негорючих примесей — 6,9, окисляемого углерода — 51,4.

Положения отражений фаз примесей на картине XRD указывали на присутствие графита [31], Fe_3O_4 [32] и $\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$ [33]. Из контура экспериментального отражения (111) при $2\theta \approx 43^\circ$ выделены три отражения (111) различной ширины (см. рис. 1, б) при соответствующих значениях 2θ для разных величин сферических ДНА с отличающимися параметрами решетки. Положение и ширина выделенных отражений соответствуют параметрам решетки: $R = 10,61 \text{ Å}$ ($a = 3,6025 \text{ Å}$), $R = 34,78 \text{ Å}$ ($a = 3,528 \text{ Å}$); $R = 47,28 \text{ Å}$ ($a = 3,598 \text{ Å}$). Аддитивное сложение рассчитанных контуров (площадей) отражений (как и в последующих образцах) выполнено для первого отражения в каждом образце.

На рис. 2, а представлена экспериментальная дифракционная картина образца 4 (ДНА-ТАН) (см. табл. 1), синтезированного без восстановителей. Образец содержал, % (по массе): ДНА — 96,7, негорючих примесей — 1,5, окисляемого углерода — 1,6. На экспериментальной XRD картине положения отражений фаз примесей указывали также на присутствие графита, Fe_3O_4 и $\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$. Из контура экспериментального дифракционного

отражения (111) выделены три отражения различной ширины (см. рис. 2, б) для ДНА, имеющие разные параметры решетки: $R = 10,50 \text{ \AA}$ ($a = 3,56265 \text{ \AA}$), $R = 27,09 \text{ \AA}$ ($a = 3,5667, \text{ \AA}$), $R = 43,12 \text{ \AA}$ ($a = 3,5667, \text{ \AA}$).

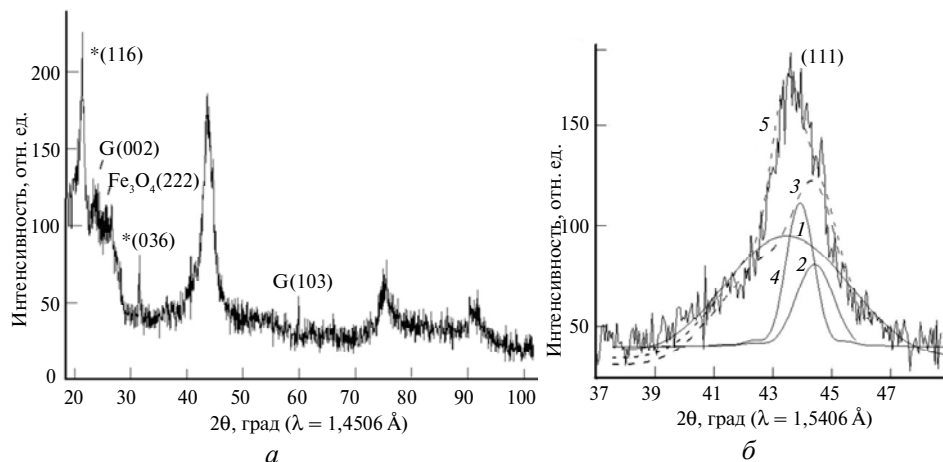


Рис. 1. Экспериментальная картина XRD образца 13 стандартной шихты ДНА; дискретные отражения фаз примесей графита (G), Fe_3O_4 и $^*\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$ (a); контур экспериментального дифракционного отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 10,61$ (1), $34,78$ (2), $47,28$ (4) \AA , суммарные контуры НА, полученные из контуров 1 и 2 (3) и 3 и 4 (5) (б).

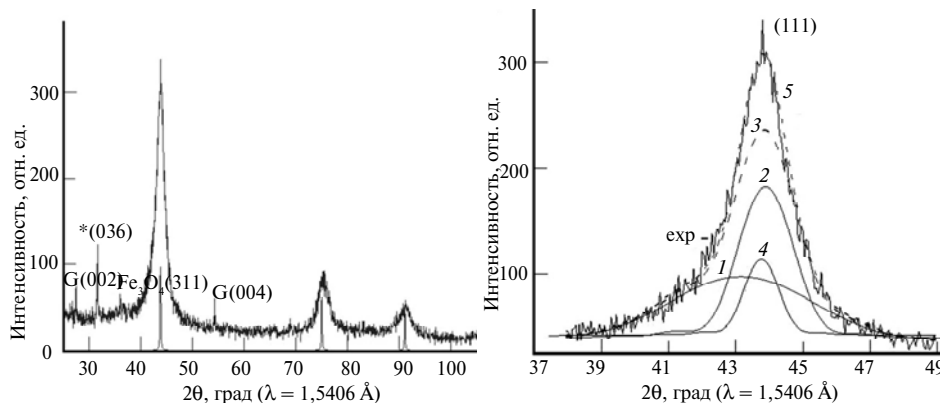


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для образца 4; дискретные отражения фаз примесей графита (G), Fe_3O_4 и $^*\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$ (a); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 10,50$ (1), $27,09$ (2), $43,12$ (4) \AA , суммарные контуры НА, полученные из контуров 1 и 2 (3) и 3 и 4 (5) (б).

Из сравнения контура экспериментальных отражений (111) каждого образца ДНА с контуром, представленным аддитивной суммой теоретически рассчитанных контуров (111) для НА соответствующих величин и параметров кристаллической решетки, определены величины (радиусы) ДНА.

СТРУКТУРА ДНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Кроме структуры образцов 13 и 4 (см. табл. 1), синтезированных без восстановителей, изучена также структура ДНА, полученных при добавке в воду восстановителей в качестве веществ более легко окисляемых, чем образующий при взрыве углерод, и оказывающих влияние на результат детонацион-

ного синтеза. Естественно, окислители (продукты детонации: CO₂, H₂O, O₂, NO₂, N₂O₃) в первую очередь взаимодействуют с более легко окисляющимися восстановителями, нежели с достаточно трудно окисляемым углеродом и, особенно, ДНА. В связи с этим увеличивался выход АШ и ДНА и количественно изменялся их элементный состав, включая углерод. Кроме того, наличие легко окисляемых восстановителей среди продуктов детонации способствует сохранению ДНА, уменьшая его графитизацию (в дифракционной картине отсутствует дифракция графита). С использованием восстановителей при синтезе АШ содержание ДНА в ней увеличивалось незначительно (на 2—5 % (по массе), однако ее общее количество возрастало в 2 раза, поэтому и выход ДНА в расчете на исходное ВВ возрастал также в 2 раза.

Таблица 1. Параметры ДНА, синтезированных в ФГУП “СКТБ “Технолог”

Образец ДНА, восстановитель	R_{KC} , Å	a , Å	Число КС в НА	Толщина оболочки, Å	Число атомов в оболочке из трех КС/число атомов в остова*/число атомов в НА	$r(C-C)$, Å	R_{max} , Å
21	10,52 ₉	3,5722 ₉	10	2,79 ₅	528 _{8-10KC} /357/885	1,546 ₈	54,25
Уротропин	27,09 ₁	3,5722 ₉	30	2,46 ₀	3762 _{28-30KC} /11049/14811	1,546 ₈	54,25
(ВВ:уротропин = 1:1)	43,12 ₅	3,5667 ₉	50	2,35 ₀	9286 _{48-50KC} /50099/59385	1,544 ₅	∞
13	10,61 ₈	3,6025	10	2,82 ₉	528 _{8-10KC} /357/885	1,599 ₉	31,13
Стандартные, водная	34,78 ₀	3,528	40	2,41 ₀	6252 _{38-40KC} /25843/32095	1,527 ₆	40,77
АШ	47,28 ₈	3,598 ₅	55	2,38 ₅	10916 _{53-55KC} /65225/76131	1,557 ₉	31,13
10	14,78 ₇	3,5667 ₉	15	2,59 ₃	1062 _{13-15KC} /1363/2425	1,544 ₅	∞
АШ,	27,09 ₁	3,5667 ₉	30	2,46 ₀	3762 _{28-30KC} /11049/14811	1,544 ₅	∞
мочевина							
4	10,50 ₀	3,5626 ₅	10	2,78 ₇	528 _{8-10KC} /357/885	1,542 ₆	54,17
ДНА-ТАН,	27,09	3,5667 ₉	30	2,46 ₀	3762 _{28-30KC} /11049/14811	1,544 ₅	∞
стандартные, обра-	43,12 ₅	3,5667 ₉	50	2,35 ₀	9286 _{48-50KC} /50099/59385	1,544 ₅	∞
ботанные водным							
аммиаком с после-							
дующим термолизом							
24	12,19 ₄	3,5667 ₉	12	2,63 ₂	706 _{10-12KC} /627/1363	1,544 ₅	∞
Аммиак	35,16 ₃	3,5667 ₉	40	2,43 ₆	6252 _{38-40KC} /25843/32095	1,544 ₅	∞
	47,07 ₅	3,5667 ₉	55	2,37 ₅	10930 _{53-55KC} /66185/77115	1,544 ₅	∞
29	10,51	3,5667 ₉	10	2,82 ₉	528 _{8-10KC} /357/885	1,544 ₅	∞
Мочевина	27,09 ₁	3,5667 ₉	30	2,46 ₀	3762 _{28-30KC} /11049/14811	1,544 ₅	∞
	51,03	3,5667 ₉	60	2,36 ₁	13206 _{58-60KC} /85231/98437	1,544 ₅	∞
22	12,19 ₄	3,5667 ₉	12	2,63 ₂	706 _{10-12KC} /627/1363	1,544 ₅	∞
Уротропин	35,16 ₃	3,5667 ₉	40	2,43 ₆	6252 _{38-40KC} /25843/32095	1,544 ₅	∞
(ВВ:уротропин = 1:0,5)							

где R_{KC} — установленные радиусы ДНА; a — параметры решетки ДНА; КС — координационные сферы в сферических НА; толщина оболочки — из 3-х КС; $r(C-C)$ — ближайшее межатомное расстояние в ДНА; R_{max} — рассчитанный радиус ДНА, за которым нарушена структура натурального алмаза.

Наименьшее количество несгораемых примесей приходилось на ДНА, синтезированные в присутствии уротропина. Это связано с тем, что уротропин является достаточно мощным комплексообразователем и захватывает примеси (металлы Fe, Ni, Cr, Cu, Ti и т. д.) в растворимые комплексы, которые легко удаляются во время химической очистки (обработки азотной кислотой). Низкое (0,1—0,3 % (по массе)) содержание несгораемых примесей позволяет использовать такие ДНА во многих технологических применениях. В то же время количество неалмазного углерода в ДНА достаточно постоянно (0,8—1,4 % (по массе)) и не влияет ни на одну из технологий использования ДНА. В нашем случае содержание алмазной фазы в очищенных ДНА доходило до 99,1 % (по массе).

На рис. 3—7, *a* представлены экспериментальные XRD картины синтезированных ДНА с использованием восстановителей (см. табл. 1): на картинах (см. рис. 3, 5—7) отсутствуют отражения примеси графита (002); на картинах (см. рис. 3, 4) присутствует отражение (036), которое указывает на наличие примеси соединений железа; на картинах (см. рис. 5—7) отсутствуют отражения фаз примесей.

На рис. 3, *a* представлена экспериментальная дифракционная картина образца 21, содержащего 96,25 % (по массе) очищенных ДНА, синтезированных в присутствии уротропина (соотношение ВВ:уротропин = 1:1). Химическую очистку проводили в неоптимальных условиях (320 °С в присутствии HNO₃). Образец содержал несгораемые примеси и окисляемый углерод (0,65 % (по массе)). Из контура экспериментального отражения (111) ДНА (см. рис. 3, *б*) выделены три отражения НА различной ширины, которая зависит от величины НА. На основе теоретического расчета каждого контура отражений получены отражения (111) от НА различных величин: $R = 10,52_9 \text{ \AA}$, $a = 3,5722_9 \text{ \AA}$ (контур 1), $R = 27,09_1 \text{ \AA}$, $a = 3,5722_9 \text{ \AA}$ (контур 2) и $R = 43,12_5 \text{ \AA}$, $a = 3,5667_9 \text{ \AA}$ (контур 4). Отличие рассчитанных картин НА различной величины проявилось в смещении, уширении отражений и было обусловлено расстояниями в НА между атомами, в основном, на внешних КС. Следует отметить, что эти межатомные расстояния отличаются от расстояний между кристаллографическими плоскостями в ПК, которые обладают дальним порядком и обеспечивают разницу картин НК и ПК.

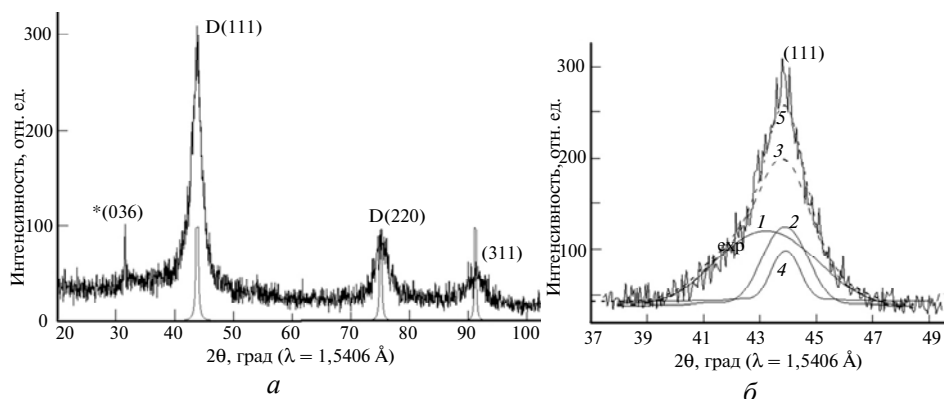


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для образца 21; дискретные отражения поликристаллической фазы $*\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$ (036) и поликристаллического алмаза (*a*); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 10,52$ (1), $27,09$ (2), $43,12$ (4) Å; суммарный контур НА, полученный из контуров 1 и 2 (3) (*б*).

При расчете, например, картины НА (см. рис. 3, контур 2), увеличение радиуса НА ($R = 27,09 \text{ \AA}$) на одну КС (один сферический атомный слой) приводило к несоответствию переднего фронта отражения (111) экспериментального и рассчитанного суммарного контура 3, что подтверждало присутствие в образце НА большей величины ($R = 43,12 \text{ \AA}$).

На рис. 4, *a* представлена экспериментальная XRD картина образца 10, синтезированного в присутствии мочевины. Образец содержал ДНА (55,5 % (по массе)), несгораемые примеси (4,8 % (по массе)) и окисляемый углерод (39,7 % (по массе)). На экспериментальной картине XRD образца положения отражений фаз примесей указывают на присутствие графита и железа. Из контура экспериментального дифракционного отражения (111) выделены два отражения (111) различной ширины (см. рис. 4, *b*), соответствующие различным величинам ДНА: $R = 14,78 \text{ \AA}$; $R = 27,09 \text{ \AA}$; параметр решетки ДНА был определен как $a = 3,5667_9 \text{ \AA}$.

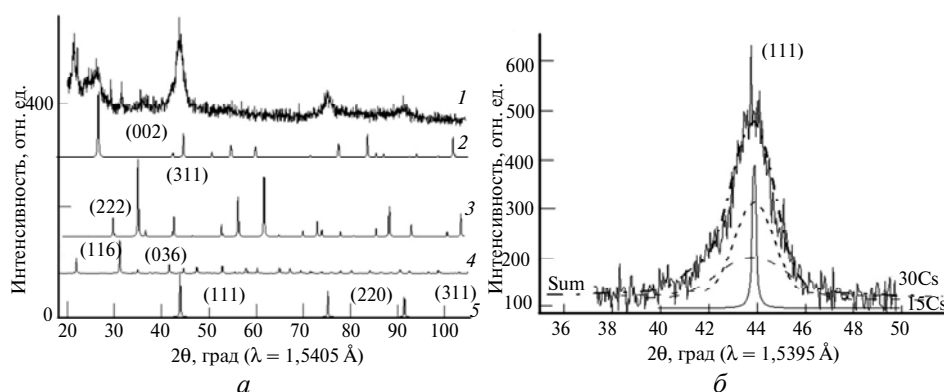


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для образца 10; дискретные отражения образца (1) и фаз примесей графита (2), Fe_3O_4 ($\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$) (3) и $\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$ (4) (*a*); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 14,78 \text{ \AA}$ (из 15 КС) (1), $27,09 \text{ \AA}$ (из 30 КС) (2); суммарный контур (Sum), полученный из контуров НА с 15 КС и 30 КС (*b*); дискретное отражение соответствует поликристаллическому алмазу.

На рис. 5—7, *a* представлены экспериментальные XRD картины образцов 24, 29, 22 (см. табл. 1). Для образца 24 (восстановитель — аммиак) контур экспериментального отражения (111) (см. рис. 5) был описан тремя рассчитанными контурами отражений (111) для ДНА различных радиусов. Контур рассчитанного отражения НА $R = 12,19 \text{ \AA}$ превалировал над аналогичными площадями НА $R = 35,16 \text{ \AA}$ и НА $R = 47,07 \text{ \AA}$, которые, в свою очередь, слабо отличались друг от друга. Параметр решетки этих ДНА был определен как $a = 3,5667_9 \text{ \AA}$.

На рис. 6, *a* представлена экспериментальная XRD картина образца 29 (восстановитель — мочевины) с содержанием ДНА — 98,0 % (по массе). Образец содержал несгораемые примеси (0,6 % (по массе)) и окисляемый углерод (1,4 % (по массе)). Из рис. 6, *b* следует, что площадь контура 2 отражения (111), которая определяет радиус НА как $R = 27,09_1 \text{ \AA}$, заметно превышала аналогичные площади, соответствующие НА с размером $R = 10,51 \text{ \AA}$ и $51,03 \text{ \AA}$. Это указывает на большее содержание ДНА с $R = 27,09_1 \text{ \AA}$. Параметр решетки этих ДНА также был определен как $a = 3,5667_9 \text{ \AA}$.

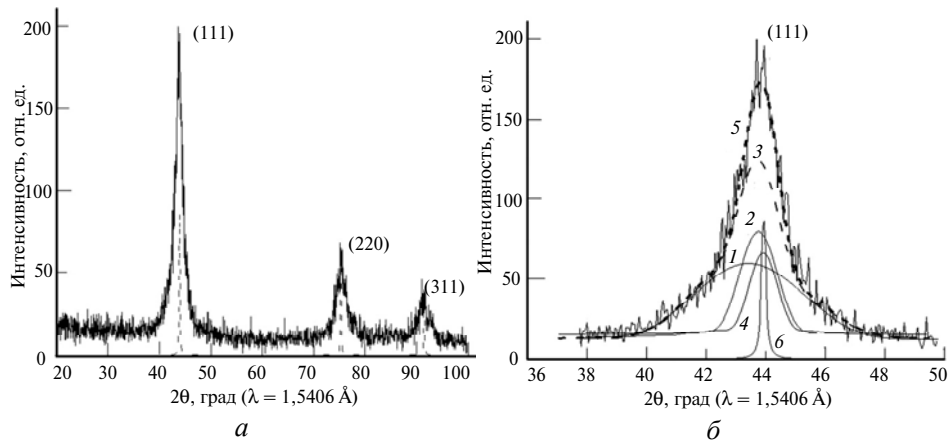


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для образца 24 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 12,19$ (1), 35,16 (2), 47,07 (4) Å, суммарные контуры, полученные из контуров 1 и 2 (3) и 3 и 4 (5); отражение поликристаллического алмаза (6) (б).

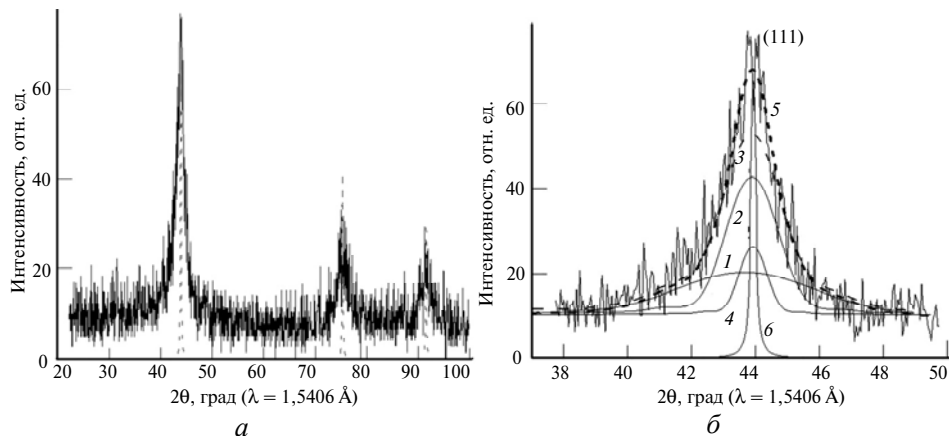


Рис. 6. То же, что на рис. 1, для образца 29 (а); контур отражений (111), описанный рассчитанными контурами 10 КС (1), 30 КС (2), 60 КС (4); суммарные контуры 10 КС и 30 КС (3), 10 КС, 30 КС и 60 КС (5); отражение поликристаллического алмаза (6) (б).

На рис. 7, а представлена экспериментальная XRD картина образца 22, содержащего очищенные ДНА (98,61 % (по массе)), синтезированные в присутствии уротропина (соотношение ВВ:уротропин = 1:0,5). Образец содержал несгораемые примеси (0,09 % (по массе)) и окисляемый углерод (1,3 % (по массе)). В картине (см. рис. 7, б) площади контуров, рассчитанных отражений для НА размерами $R_1 = 12,19$ Å и $R_2 = 35,16$ Å, практически были равны. Согласно рассеивающей способности этих ДНА на основании сравнения оцененных площадей было получено, что на один НА размером $R_2 = 35,16$ Å (32096 атомов) приходится в 24 раза больше НА с $R_1 = 12,19$ Å (1363 атома).

Параметры решетки вышеизученных сферических ДНА приведены в табл. 1. ДНА представлены как состоящие из остова и оболочки. На сферичность ДНА указывают не только данные электронной микроскопии, но и характер экспериментальных картин XRD, который соответствует рассчитанным картинам XRD для сферических, а не для несферических моделей НА. В НА атомы располагаются по сферическим слоям вокруг атома в центре сферического НА, т. е. по координационным сферам. Существуют противоречивые сведения относительно совершенства структуры НК. Совершенство

структуры сферических ДНА может быть изучено методом создания компьютерных моделей НА. Неоднородности плотности (поры) конкретной глубины на поверхности совершенных сферических НА действительно существуют. Атомы на КС расположены не плотно друг к другу, а на значительных расстояниях друг от друга. Вторая и третья соседние КС также пористые и поры “просвечивают” сквозь слой. Однако четвертые КС подряд уже не просвечивают и поры замкнуты. Поэтому поверхность из трех КС, но не глубже четырех, имеет поры для проникновения различных атомов (молекул). Проникновение молекул ниже четвертой КС, по всей очевидности, затруднено, хотя в решетке алмаза и есть пустоты размером с атом (в центре элементарной ячейки октаэдрическая пустота) и четыре пустоты (тетраэдрические) в незанятых атомами алмаза октантах кубической элементарной ячейки.

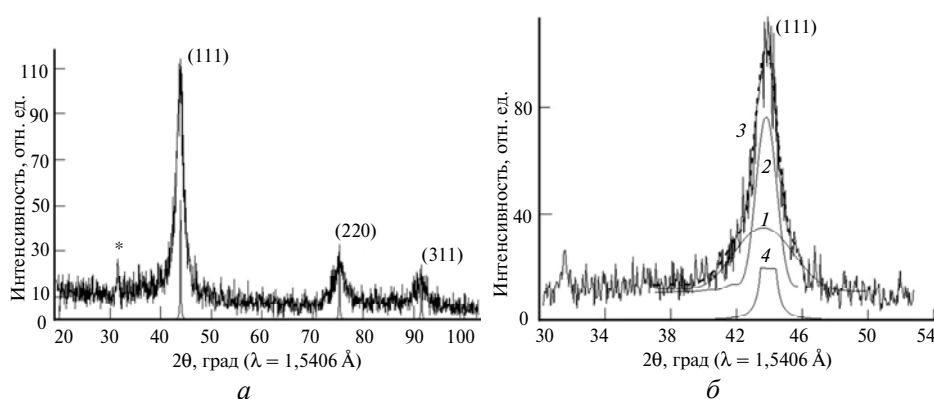


Рис. 7. То же, что на рис. 1, для образца 22 (а); контур отражения (111), описанный рассчитанными контурами 12 КС ($a = 3,590 \text{ \AA}$) (1), 40 КС ($a = 3,578 \text{ \AA}$) (2); суммарный контур 12 КС и 40 КС (3); отражение поликристаллического алмаза (4) (б).

Знание координат атомов сферической модели НА различной величины позволяет на дисплее визуально наблюдать пористость поверхности модельных НА.

Из табл. 1 следует:

— Образцы ДНА рассмотрены как сферические. Установлена их полидисперсность: минимальная величина ДНА соответствует радиусу $10,5\text{—}14,8 \text{ \AA}$, максимальная — $43\text{—}51 \text{ \AA}$ и средняя — $27\text{—}35 \text{ \AA}$.

— АШ образец 10 (восстановитель — мочеви́на) отличается от других тем, что ДНА представлены двумя величинами — малой и средней.

— Образцы 10, 24, 29, 22 ДНА различных величин имеют параметры кристаллической решетки, совпадающие с параметрами натурального алмаза. Это указывает на то, что их структура, включая ближний порядок, соответствует структуре натурального алмаза.

По экспериментальной картине XRD в образце 10 установлено присутствие различных примесей, а в образце 22 — присутствие при $2\theta \approx 30^\circ$ отражения, характерного для соединения железа. Синтезированные образцы 24 (восстановитель — аммиак) и 29 (восстановитель — мочеви́на) — высокого качества. Об этом свидетельствуют установленные параметры решетки и экспериментальные дифракционные картины XRD, которые показали отсутствие примесей поли- и нанокристаллических фаз.

— Установлены для ДНА образцов 21 (восстановитель — уротропин) величины $R = 10,52_9$ и $27,09_1 \text{ \AA}$; для АШ образцов 13 — $R = 10,61_8, 34,78_0, 47,28_8 \text{ \AA}$;

для ДНА образцов 4 — $R = 10,50_0 \text{ \AA}$. Указанные величины зависят от параметров их кристаллических решеток, которые отличаются от параметров решетки натурального алмаза. В случае увеличенного (или уменьшенного) до определенного размера параметра решетки ДНА порядок пространственного расположения атомов в НА отличается от порядка в натуральном алмазе. Порядок определяет координационные числа (КЧ — число атомов в КС относительно атома, выбранного за центральный) и радиусы КС ($R_{КС}$ — расстояния между атомами в КС и центральным атомом). На порядок распределения атомов в НА, во-первых, влияет значение его параметра решетки, которое отличается от параметра решетки натурального алмаза настолько, что приводит к изменению величины $r_0 = r(\text{C—C}) = 1,54_{45} \text{ \AA}$ вплоть до разрыва химической связи, во-вторых, — изменение межатомных расстояний в ДНА в случае отличия его параметра решетки от решетки натурального алмаза.

Это приводит к изменению КЧ в ДНА, что нарушает в нем порядок распределения атомов, характерный для натурального алмаза, т. е. его структуру, которая характеризует качество ДНА (разбухание или сжатие структуры, очевидно, приводит к ее неустойчивости).

— Сравнение, согласно КЧ, порядка расположения атомов, существующего в натуральном алмазе, и аналогичного порядка, рассчитанного для НА при установленном параметре решетки ДНА образца 21, показало, что порядок расположения атомов в НА не отличается от порядка в натуральном алмазе, следовательно, ДНА (величиной $10,52_9$ и $27,09_1 \text{ \AA}$) образца 21 являются качественными. Заметим, в случае синтеза ДНА с величиной R более $54,99_0 \text{ \AA}$ можно прогнозировать пространственный порядок атомов, отличающийся от порядка в натуральном алмазе, и в связи с этим их некачественность. Возможно, на отличие параметра решетки ДНА малой ($10,52_9 \text{ \AA}$) и средней ($27,09_1 \text{ \AA}$) величины R от параметра решетки натурального алмаза повлияло наличие примеси в образце. На качественность ДНА величиной $R = 43,12_5 \text{ \AA}$ не повлияло наличие примеси (выявлено присутствие в картине XRD при $2\theta \approx 30^\circ$ отражения, характерного для соединения железа).

— Аналогичное сравнение для образца 13 показало, что его ДНА величиной $R = 10,61_8$ и $34,78_0 \text{ \AA}$ качественные, поскольку эти величины менее $R = 31,3412_3$ и $40,3316_2 \text{ \AA}$ соответственно, а установленные ДНА величиной $R = 47,28_8 \text{ \AA}$ некачественные, поскольку их величина превышает $R = 31,3064_3 \text{ \AA}$. На параметры решетки ДНА и на качественность ДНА величиной $R = 47,28_8 \text{ \AA}$, очевидно, повлияли различные примеси в образце (выявлено присутствие в картине XRD ряда отражений различных фаз).

— Исследование образца 4 показало, что ДНА качественные. На параметры решетки ДНА величиной $R = 47,28_8 \text{ \AA}$ примеси не повлияли (в картине XRD выявлено присутствие целого ряда отражений различных фаз).

— В каждом из изученных образцов имеются ДНА малой величины ($R \approx 10$ и 12 \AA), которые содержат на поверхности (оболочка из трех КС) число атомов, превышающее число атомов в остове (под оболочкой). Учитывая пористость поверхности таких ДНА, можно прогнозировать их высокую химическую и сорбционную способность.

СТРУКТУРА ДНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ДРУГИМИ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМИ (БЕЗ ВОССТАНОВИТЕЛЯ)

По данной методике структурного анализа были изучены порошки ДНА, синтезированные другими исследователями (табл. 2). Дифракционные картины этих порошков были зарегистрированы при тех же условиях эксперимен-

та, что и в вышеописанном случае. Как и ранее, картины XRD были рассчитаны согласно компьютерным моделям структуры, которые затем сравнивали с экспериментальными. Экспериментальные картины соответствовали полидисперсным ДНА и представляли собой независимо дифрагирующие ДНА различной величины, при этом экспериментальный контур отражения (111) тоже представлен суммарным контуром из отражений (111) рассчитанных картин ДНА различной величины.

Таблица 2. Параметры ДНА, синтезированных различными производителями

Образец, производитель, условия подрыва	$R_{КС}, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	Число КС в НА	Толщина оболочки, Å	Число атомов в оболочке из трех КС/число атомов в остове*/число атомов в НА	$r(C-C), \text{Å}$	$R_{\text{max}}, \text{Å}$	
33*	10,55 ₁	3,58	10	2,80 ₁	528 _{8-10КС} /357/885	1,550 ₁	38,5	
НПО "Синга", Беларусь,	14,81 ₂	3,573	15	2,59 ₃	1062 _{13-15КС} /1363/2425	1,547 ₁	54,17	
газовый подрыв	43,20 ₀	3,573	50	2,35 ₄	9286 _{48-50КС} /50099/59385	1,547 ₁	54,17	
32	10,51 ₃	3,6024	10	2,81 ₈	528* _{8-10КС} /357/885	1,541 ₆	54,17	
Китай, условия подрыва неизвестны	14,78 ₇	3,5667 ₉	15	2,59 ₄	1062 _{13-15КС} /1363/2425	1,544 ₅	∞	
	43,12 ₅	3,5667 ₉	50	2,35 ₀	9286 _{48-50КС} /50099/59385	1,544 ₅	∞	
42	10,54 ₆	3,578	10	2,80 ₀	528 _{8-10КС} /357/885	1,549 ₃	39,27	
НПО "Алтай", г. Бийск, РФ,	27,0 ₀	3,555	30	2,45 ₂	3640 _{28-30КС} /10130/14811	1,539 ₃	40,64	
газовый подрыв	43,18 ₆	3,578	50	2,36 ₂	9130 _{48-50КС} /49835/58965	1,549 ₃	39,27	
41	14,79 ₆	3,569	13	2,59 ₄	822 _{11-13КС} /885/1707	1,545 ₄	54,17	
РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск, РФ,	27,11 ₁	3,569	30	2,46 ₁	3762 _{28-30КС} /11049/14811	1,545 ₄	54,17	
газовый подрыв	42,99 ₅	3,55	50	2,41 ₁	9562 _{48-50КС} /50099/59661	1,537 ₁	40,77	
36	19,00 ₆	3,58	20	2,52 ₈	1746 _{18-20КС} /3265/5011	1,550 ₁	38,5	
ЗАО "Алит", Украина,	43,10 ₃	3,565	50	2,34 ₉	9286 _{48-50КС} /50099/59385	1,543 ₆	54,96	
водный подрыв	34	14,82 ₁	3,575	15	2,60 ₀	1062 _{13-15КС} /1363/2425	1,548 ₀	38,36
к-т "Электрохимприбор", г. Лесной, РФ,	43,15 ₀	3,575	50	2,36 ₀	9130 _{48-50КС} /49835/58965	1,548 ₀	38,36	
газовый подрыв	20	10,55 ₁	3,58	10	2,80 ₁	528 _{8-10КС} /357/885	1,550 ₁	38,5
НПО "Алтай", г. Бийск, РФ,	18,99 ₆	3,578	20	2,52 ₇	1746 _{18-20КС} /3265/5011	1,549 ₃	43,12	
газовый подрыв	43,16 ₄	3,5725	50	2,35 ₀	9286 _{48-50КС} /50099/59385	1,546 ₉	54,17	
38	12,23 ₂	3,578	12	2,64 ₀	706 _{10-12КС} /657/1363	1,549 ₃	43,12	
"Sumitomo Coal Mining Co, Ltd", г. Токио, Япония, условия подрыва неизвестны	43,19 ₄	3,5725	50	2,35 ₄	9286 _{48-50КС} /50099/59385	1,546 ₉	54,17	

Для образца 33 (ЗАО “Синта”, г. Минск, Беларусь, “сухой” — газовый синтез) установлены ДНА трех различных величин (см. рис. 8).

Для образца 32 (Китай) было установлено также наличие трех размеров ДНА (см. рис. 9). При этом ДНА величиной $R = 10,51_3 \text{ \AA}$ заметно отличались по параметру от параметра решетки натуральных алмазов. На левом фронте отражения (111) отмечено (*) отражение соединения примеси. Наблюдалось смещение в большие дифракционные углы экспериментальных отражений (220) и (311), что указывает на тетрагональное искажение структуры ДНА.

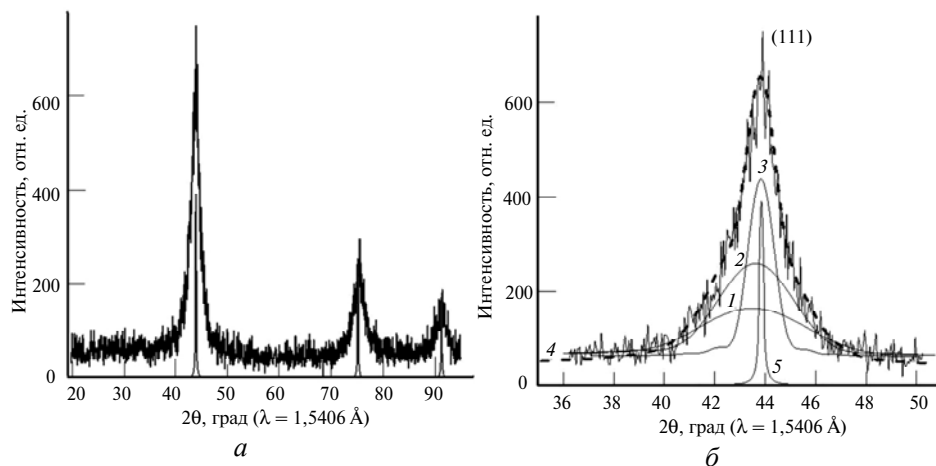


Рис. 8. То же, что на рис. 1, для образца 33 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 10,55_1 \text{ \AA}$ ($a = 3,58 \text{ \AA}$) (1); $R = 14,81_2$ (2) и $43,20_0 \text{ \AA}$ (3) ($a = 3,573 \text{ \AA}$); суммарный контур 1, 2 и 3 (4); дискретное отражение поликристаллического алмаза (5) (б).

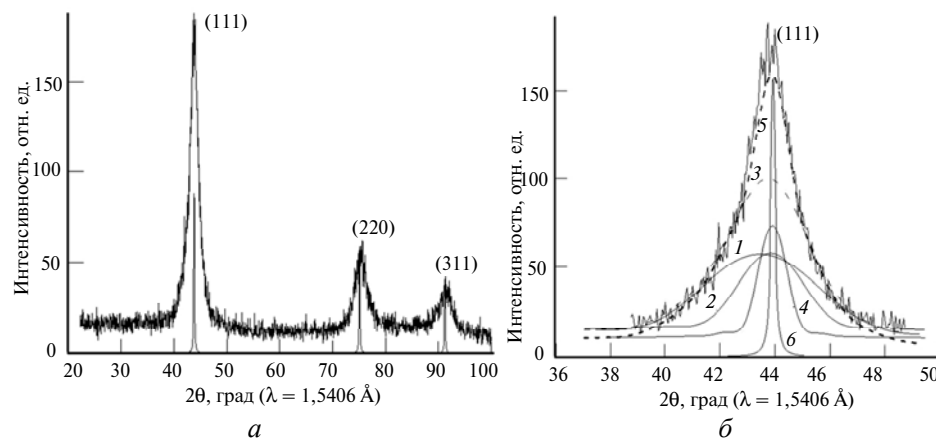


Рис. 9. То же, что на рис. 1, для образца 32 (а); контур отражения (111), описанный рассчитанными контурами 10 КС ($a = 3,6023_9 \text{ \AA}$) (1), 15 КС ($a = 3,5667_9 \text{ \AA}$) (2), 10 КС и 15 КС (3), 50 КС ($a = 3,5667_9 \text{ \AA}$) (4); суммарный контур 10 КС, 15 КС и 50 КС (5); дискретное отражение алмаза (б) (б).

Для образца 42 (НПО “Алтай”, г. Бийск, Россия, синтезирован в 1990 г.) также были установлены три величины ДНА (см. рис. 10). Сложные контуры экспериментальных отражений (220) и (311) при $2\theta \approx 75$ и 91° указывали на разницу в параметрах решетки ДНА различных величин полидисперсного образца. Смещение отражения (220) в большие дифракционные углы указы-

вает на тетрагональное искажение структуры ДНА и появление отражения (211) Fe_3O_4 [50] при $2\theta \approx 70^\circ$ — на присутствие примеси.

Образец 41 (РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск, Россия) показал наличие трех величин ДНА (см. рис. 11). Присутствие на экспериментальной картине в широкой области углов дифракции многих, не принадлежащих алмазу, отражений указывает на существование различных примесей, например, графита, соединений железа и др.).

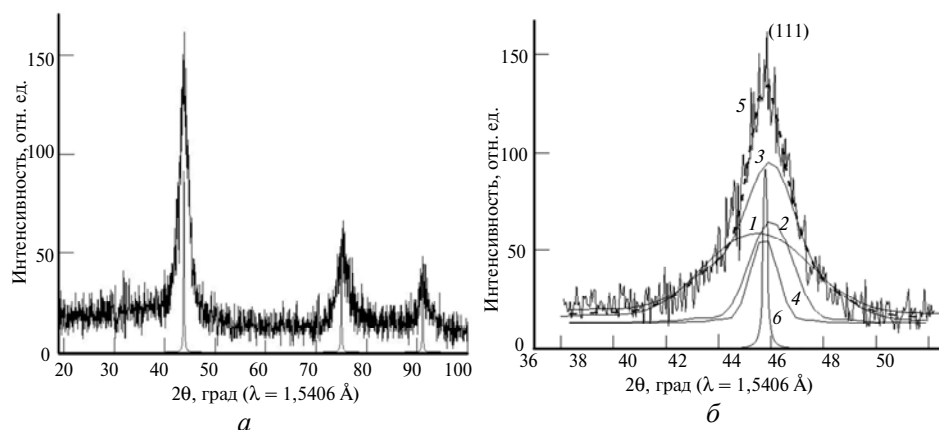


Рис. 10. То же, что на рис. 1, для образца 42 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 10,54_6$ (1), $27,00_1$ (2), $43,18_6$ (4) Å; суммарные контуры 1 и 2 (3), 3 и 4 (5); дискретное отражение алмаза (б) (б).

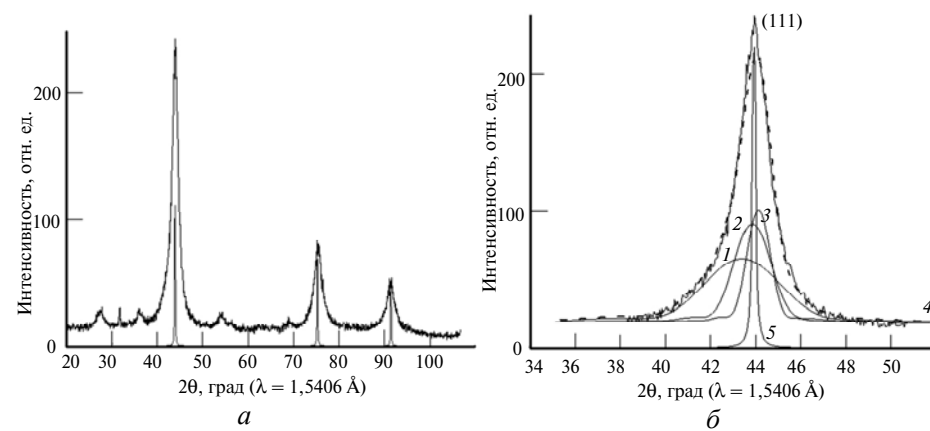


Рис. 11. То же, что на рис. 1, для образца 41 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 14,79_6$ (1), $27,11_1$ (2), $42,99_5$ (3) Å; суммарный контур 1, 2 и 3 (4); дискретное отражение алмаза (5) (б).

Образец 36 (ЗАО “Алит”, г. Житомир, Украина) показал наличие двух величин ДНА (см. рис. 12). Было отмечено заметное смещение экспериментального отражения (111) в сторону малых дифракционных углов по сравнению с аналогичным отражением алмаза ($a = 3,5667_9$ Å), что указывает на присутствие ДНА с параметром решетки $a = 3,58$ Å в полидисперсном образце.

Для образца 34 (“Электрохимприбор”, г. Лесной, Россия, синтезирован в 1986 г.) было установлено также наличие двух величин ДНА (см. рис. 13).

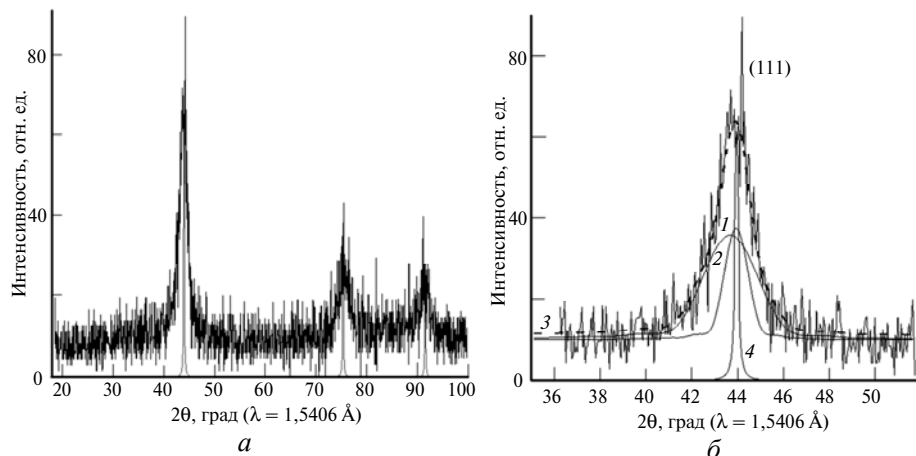


Рис. 12. То же, что на рис. 1, для образца 36 (а); контур дифракционного отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 19,00_6$ (1), $43,10_3$ (2) Å; суммарный контур 1 и 2 (3); дискретное отражение алмаза (4) (б).

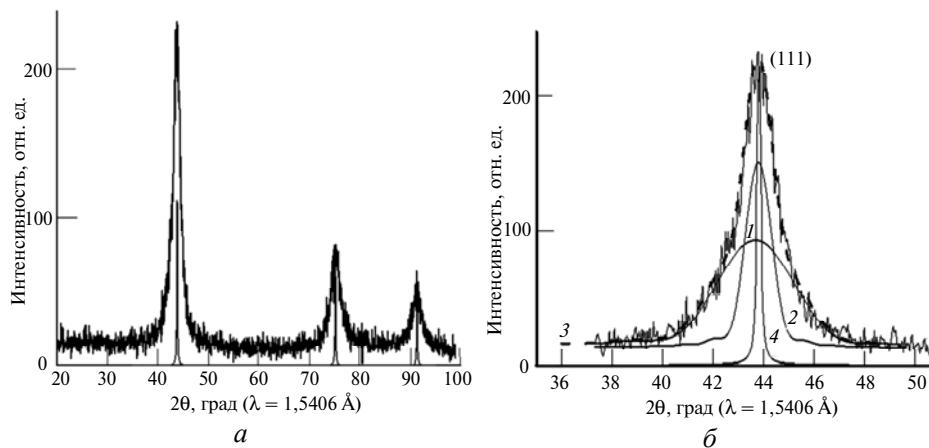


Рис. 13. То же, что на рис. 1, для образца 34 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 14,82_1$ (1), $43,15_0$ (2) Å; суммарный контур 1 и 2 (3); дискретное отражение алмаза (4) (б).

Образец 20 (НПО “Алтай”, г. Бийск, Россия) показал наличие трех величин ДНА (см. рис. 14). На экспериментальной картине наличие при $2\theta \approx 32^\circ$ слабого дифракционного отражения (036) указывает на присутствие примеси — соединения железа.

Для образца 38 (“Sumitomo Coal Mining Co., Ltd”, Токио, Япония, данные алмазы синтезированы из графита) было установлено наличие двух величин ДНА (см. рис. 15).

В табл. 2 представлены результаты, полученные на основе анализа экспериментальных картин XRD (см. рис. 9—15), включая моделирование структуры ДНА.

Образцы ДНА рассмотрены как сферические. Была установлена их полидисперсность — величины ДНА от минимальных ($R \approx 10,5$ Å) до максимальных ($R \approx 43,1$ Å). Для образцов 41, 42 были также определены ДНА среднего размера ($R \approx 27$ Å). Образцы 33, 32, 41, 20 имели ДНА трех различных величин, а образцы 36, 34, 38 — двух.

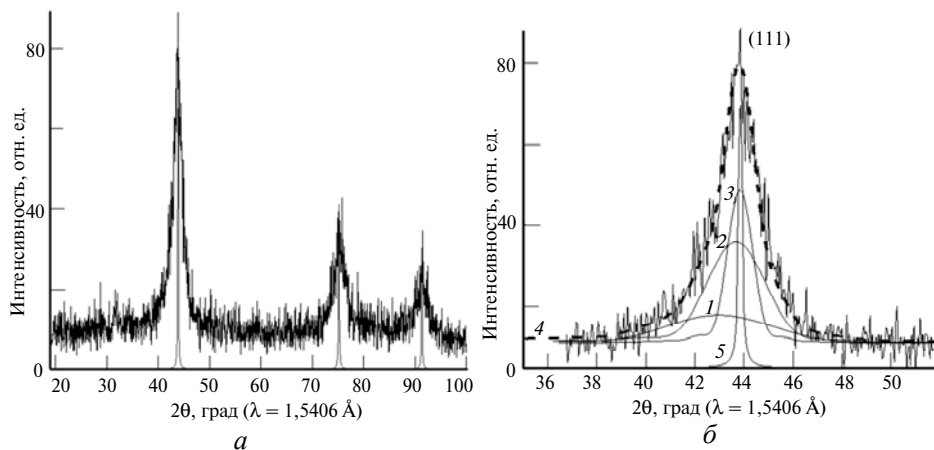


Рис. 14. То же, что на рис. 1, для образца 20 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 10,55_1$ (1), $18,99_6$ (2), $43,16_4$ (3) Å; суммарный контур 1, 2 и 3 (4), дискретное отражение алмаза (5) (б).

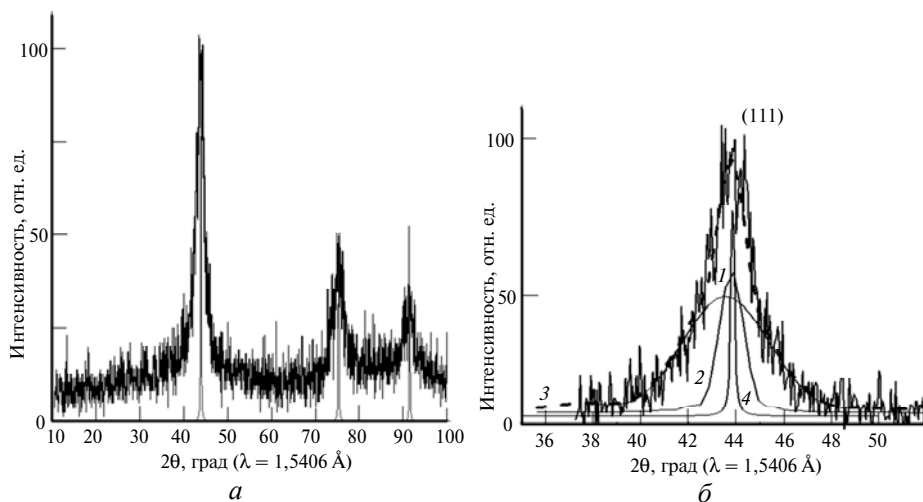


Рис. 15. То же, что на рис. 1, для образца 38 (а); контур отражения (111) и выделенные контуры, соответствующие $R = 12,23_2$ (1), $43,19_4$ (2) Å; суммарный контур 1 и 2 (3); дискретное отражение алмаза (4) (б); верхняя часть максимума отражения (111) размыта из-за наличия в образце наноалмазов величины $43,19_4$ Å, находящихся не в положении отражения.

Все образцы ДНА, кроме 32, имели параметры кристаллических решеток, отличающиеся от параметров натурального алмаза, что указывает на отличие величин ближнего порядка ДНА и их структуры от структуры натурального алмаза. Ближний порядок характеризуется $R_{КС}$ — радиусами КС и КЧ — числом атомов в КС. В этих ДНА $R_{КС}$ отличаются по причине увеличения или уменьшения параметра их кристаллической решетки по сравнению с параметром натурального алмаза и в связи с этим их структура либо менее, либо более плотная. При этом структура таких ДНА благодаря известной высокой прочности sp^3 химических связей остается прочной.

Однако если установленная величина R этих ДНА будет превышать величину R_{\max} , после которой нарушаются КЧ (см. табл. 2, образцы 42, 41, 34), то структура состоит из двух областей: области остова радиуса R , внутри которого радиусы $R_{КС}$ отличаются, а КЧ не отличаются от аналогичных в нату-

ральном алмазе, и области оболочки от R до R_{\max} , в которой $R_{\text{КС}}$ и КЧ будут отличаться. В этом случае структура оболочки, например, в образце 42, от $R_{\max} = 39,27$ до $R = 43,18_6 \text{ \AA}$ не имеет структуру натурального алмаза, и синтезированные ДНА такой величины будут некачественными. Некачественными из-за структуры оболочки также будут ДНА в образце 41 (от $R_{\max} = 40,77$ до $R = 42,99_5 \text{ \AA}$) и 34 (от $R_{\max} = 38,36$ до $R = 43,15_0 \text{ \AA}$).

Объективным требованием в отношении ДНА является их качество, например, оцененное на основе знания структуры. Так, структурным анализом можно проконтролировать качество ДНА, установив допустимые нормы T_1 и T_2 заданием параметра $a = 3,5667_9 \text{ \AA}$ кристаллической решетки натурального алмаза. Согласно табл. 2, качественные ДНА имеют параметр не более $a = 3,6075 \text{ \AA}$ (норма T_1), который на 1,41 % больше параметра натурального алмаза, и не менее $a = 3,4268 \text{ \AA}$ (норма T_2), который на 3,43 % меньше параметра натурального алмаза. Если аналитически показано, что ДНА не соответствуют этим нормам, то они плохого качества. Таким образом, анализ параметров решетки ДНА устанавливает качество, которое находится в доверительном интервале, в котором структура ДНА аналогична структуре натурального алмаза. ДНА, лежащие в доверительном интервале, можно прогнозировать для использования в тех или иных целях в зависимости от их структуры, например, как наполнители матриц в композитах, которые могут испытывать сжатие (если a ДНА больше, чем для натурального алмаза) или растяжение (если a ДНА меньше, чем для натурального алмаза).

Необходимо обратить внимание, что вышеперечисленное относится к ДНА образцов 33, 42, 36, 34, 38. Однако другие образцы содержали кроме ДНА и фазы примеси, на что указывали присутствующие в экспериментальных картинах XRD дифракционные отражения: в образце 32 (присутствие при $2\theta \approx 42^\circ$ отражения, характерного для фазы лонсдейлита), в образце 41 (присутствие целого ряда отражений различных примесей), в образце 20 (присутствие при $2\theta \approx 30^\circ$ отражения, характерного для соединения железа).

В итоге среди всех изученных образцов ДНА (3, 32, 42, 41, 36, 34, 20, 38), согласно их экспериментальным картинам XRD, не выявлены ДНА с параметром кристаллической решетки натурального алмаза. Исключением является образец 32, в котором обнаружены ДНА трех величин, среди которых имеются ДНА с параметром решетки натурального алмаза (см. табл. 2).

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ АВТОРАМИ (В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ) И ДРУГИМИ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМИ

Сравнивая табл. 1 и 2, следует отметить:

ДНА, синтезированные во ФГУП “СКТБ “Технолог” и другими производителями, заметно отличаются по структуре, а именно, по установленным параметрам их кристаллических решеток. В первом случае из семи изученных образцов четыре образца имеют параметр решетки, соответствующий параметрам натурального алмаза, а из восьми изученных образцов других производителей только один образец (китайский производитель) имеет параметр решетки натурального алмаза. Обратим внимание, что структуру всех образцов изучали по одной и той же методике как в случае регистрации дифракционных картин XRD, так и при сравнении экспериментальных и теоретически рассчитанных картин XRD согласно компьютерным моделям пространственного строения НА.

ДНА производства ФГУП “СКТБ “Технолог” являются качественными, за исключением ДНА с величиной $R = 47,28_8 \text{ \AA}$ в полидисперсной системе. При этом больше половины образцов ДНА имеют структуру натуральных алмазов и менее трети имеют структуру аналогичную натуральным алмазам, в которой распределение атомов в пространстве отличается от распределения в натуральном алмазе по причине несоответствия их параметров решетки параметрам натурального алмаза. Среди ДНА других производителей установлены три случая некачественных наноалмазов. В этих ДНА осто́в имеет структуру не натурального алмаза, а с нарушенными межатомными расстояниями, и в структуре оболочки не только нарушены межатомные расстояния, но и распределение атомов в пространстве.

Установлено, что все изученные ДНА — полидисперсные, т. е. состоят в основном из трех фракций. Основываясь на экспериментальных картинах XRD ДНА, видно, что отношение интенсивности отражений часто не соответствует отношению интенсивности в картинах натурального алмаза.

Итак, в случае двух образцов ФГУП “СКТБ “Технолог” синтезированы качественные ДНА с параметрами решетки натурального алмаза при соотношении дифракционных отражений как в натуральном алмазе и при отсутствии фаз примеси. В случае образцов других производителей только в одном полидисперсном образце синтезированы ДНА с параметрами решетки натурального алмаза, но с присутствием примеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика рентгеноструктурного анализа порошков ДНА и изучены новые синтезированные ДНА с использованием синхротронного излучения и компьютерного моделирования. Особенность методики заключается в наличии следующих возможностей:

— определения структуры при отсутствии дальнего порядка в ДНА, приводящего к сильному размыванию дифракционных отражений;

— использования синхротронного излучения как высокоинтенсивного и высокомонокроматизированного, включая автоматизированную схему регистрации экспериментальных дифракционных картин с высоким разрешением дифракционного пространства, обеспечивающую выявление деталей контуров отражений;

— создания компьютерных моделей НА конкретной величины и формы с учетом координат атомов на основе известной структуры натурального алмаза, а также представления сферических моделей на основе рассчитанного распределения атомов по КС относительно центрального атома;

— осуществления визуализации моделей на дисплее ЭВМ-ПК на уровне атомов с контролем межатомных расстояний и просмотром различных проекций;

— расчета теоретических дифракционных картин XRD по уравнению Дебая, связывающего дифракционную картину с межатомными расстояниями, на основе моделей НА и сравнения их с экспериментальными картинами для определения параметров кристаллической решетки ДНА, их формы, величины и качества.

Показана зависимость положений отражений дифракционной картины НА от межатомных расстояний, что позволяет считать дифракцию характеристическим свойством НА, благодаря которому можно обнаружить полидисперсность порошкообразных образцов. Получено понимание деталей контура отражений при аддитивном сложении рассчитанных картин НА, которые

отличаются величиной НА и параметрами решеток. Установлено, что изученные ДНА

— имеют различные величины и толщины оболочек, образованных внешними атомами, не более трех КС (не более 3 Å);

— содержат или не содержат фазы примесей и могут быть качественными или некачественными, распределение атомов отличается от распределения в натуральном алмазе;

— новые ДНА, синтезированные с использованием восстановителей, являются качественными и имеют параметры кристаллической решетки и распределение атомов как в натуральном алмазе. При изучении структуры ДНА, синтезированных другими исследователями, обнаружено отличие их параметров решетки от параметров решетки натурального алмаза.

Таким образом, систематическое изучение структуры на основании дифракционных картин, зарегистрированных в одних и тех же экспериментальных условиях, показало хорошее качество новых синтезированных ДНА по сравнению с образцами, полученными другими исследователями.

Авторы благодарны ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, за поддержку при выполнении настоящего исследования и возможность представления докладов на Международных конференциях по результатам исследования. Благодарим Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСиТИ) при ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск, за предоставление возможности регистрации картин XRD на дифрактометре, не уступающем мировым стандартам.

Представлено структурний аналіз порошків детонаційних наноалмазів. Описано розроблену методику аналізу, що порівнює експериментальні і теоретичні дифракційні картини, розраховані на основі комп'ютерних моделей наноалмазів. Детонаційні наноалмази охарактеризовані в залежності від їх форми, розміру, параметрів кристалічної ґратки, розподілення атомів в них. Визначено параметри ґратки нових синтезованих авторами та іншими дослідниками детонаційних наноалмазів. Визначено якість детонаційних наноалмазів у відповідності з розподіленням атомів, яке відрізняється від розподілення атомів в натуральних алмазах і залежить від параметрів ґратки і розміру детонаційних наноалмазів. Встановлено, що параметри ґратки для нових детонаційних наноалмазів, синтезованих в присутності відновлювача, відповідають параметрам натурального алмаза, що свідчить про їх високу якість.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, рентгеноструктурний аналіз, параметри ґратки, відновлювач.

The paper addresses a structural analysis of detonation nanodiamonds. An analysis procedure is described which has been elaborated on the basis of a comparison between experimental and theoretical diffraction patterns calculated using computer models of nanodiamonds. Detonation nanodiamonds are characterized in terms of their shape, size, crystal lattice parameters, and distribution of atoms in them. The lattice parameters have determined for new detonation nanodiamonds synthesized by the authors and other researchers. The quality of detonation nanodiamonds is assessed by the atom distribution which differs from that of natural diamonds and depends on the lattice parameters and size of the detonation nanodiamonds. The lattice parameters of the detonation nanodiamonds synthesized in the presence of reductants have been found to correspond to that of natural diamond, thus suggesting a high quality of the synthetic nanodiamonds.

Keywords: detonation nanodiamonds, X-ray diffraction study, lattice parameters, reductant.

1. *Yurjev G. S.* X-ray structure analysis of detonation nanodiamond inclusive of core/shell hybrids // *Diamond and related materials research* / Ed. by Shota Shimizu. — NY: Nova Science Publ., Inc., 2008. — P. 151—179.
2. *Долматов В. Ю., Юрьев Г. С.* Определение параметров кристаллической решетки, размера и формы синтезированных детонационных наноалмазов методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения и компьютерного моделирования // *Международ. форум по нанотехнологиям “Rusnanotech”*, Москва, 3—5 дек. 2008 г.: Сб. тр. — Москва, 2008. — Т. 2. — С. 222—223.
3. *Yurjev G. S., Mamontov E. V.* X-Ray analysis of nanoparticles with use of synchrotron radiation // *XI Int. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”*, Yalta-Crimea-UKRINE, 25—31 Aug., 2009. — P. 523—527.
4. *Mykhaylyk O. O., Solonin Yu. M., Batchelder D., Brydson R.* Transformation of nanodiamond into carbon onions: a comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle x-ray scattering and ultraviolet Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* — 2005. — **97**, N 7. — P. 074302 (16).
5. *Yurjev G. S., Vereshagin A. L., Kosov A. V.* Computer-simulated diamond/graphite structure based on the diffraction pattern // *Diamond Relat. Mater.* — 2007. — **16**. — P. 645—649.
6. *Юрьев Г. С., Косов А. В.* Дифракция кристаллов алмаз/графит // *XVII Int. Synchrotron Radiation Conf.*, Novosibirsk, Budker INP SB RAS, Russia, 15—20 June, 2008: Proc. Book. — Novosibirsk, 2008. — P. 2—21.
7. *Chen Q., Yun S.* Nano-sized diamond obtained from explosive detonation and its application // *Mater. Resear. Bullet.* — 2000. — **35**. — P. 1915—1919.
8. *Chen P. W., Ding Y. S., Chen Q. et al.* Spherical nanometer-sized diamond obtained from detonation // *Diamond Relat. Mater.* — 2000. — **9**. — P. 1722—1725.
9. *Pat. 5916955 US.* Diamond-carbon material and method for producing thereof / A. L. Vereshchagin, E. A. Petrov, G. V. Sakovich et al. — Publ. 29.06.99
10. *Верещагин А. Л., Сакович Г. В.* О структуре алмазных частиц детонационного синтеза // *Докл. АН.* — 2000. — **373**, № 1. — С. 63—65
11. *Верещагин А. Л., Юрьев Г. С.* Детонационные наноалмазы // *Техника машиностроения.* — 2003. — № 1 (41). — С. 52—58.
12. *Верещагин А. Л., Юрьев Г. С.* Структура детонационных наноалмазов // *Неорганические материалы.* — 2003. — **39**, № 3. — С. 312—318.
13. *Yurjev G. S., Vereshagin A. L., Korchagin M. A.* Structural study of detonation nanodiamond // *Diamond Relat. Mater.* — 2005. — **14**. — P. 192—195.
14. *Yurjev G. S., Dolmatov V. Yu., Kosov A. V.* X-ray diffraction analysis of nanodiamonds: spatial structure computer models // *3rd Int. Symp. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”*, Saint-Petersburg, Russia, 1—4 July, 2008. — Saint-Petersburg: The A. I. Ioffe Physico-Technical Institute, 2008. — P. 149—151.
15. *Dolmatov V. Yu., Yurjev G. S.* SR-structure analysis of new detonation nanodiamonds and method of their production // *Int. Conf. on Carbon “Carbon-08”*, Nagano, Japan, 13—18 July, 2008: Proc. book. — Nagano, 2008. — P. 188.
16. *Dolmatov V. Yu., Yurjev G. S.* Computer modeling spherical hybrid nanoparticles and calculation of their theoretical diffraction patterns // *2nd Int. Conf. on New Diamond and Nano Carbon (NDNC-2008)*, Taipei, Taiwan, 26—29 May, 2008: Proc. book. — Taipei, 2008. — P. 329.
17. *Долматов В. Ю.* К вопросу об элементном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов // *Сверхтв. материалы.* — 2009. — № 3. — P. 26—33.
18. *Долматов В. Ю., Юрьев Г. С., Веретенникова М. В.* Реальный элементный состав и термостойкость детонационной алмазосодержащей шихты // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — Вып. 12. — С. 315—320.
19. *Palosz B., Grzanka E., Gierlotka S. et al.* Analysis of short and long range atomic order in nanocrystalline diamonds with application of powder diffractometry // *Z. Kristallogr.* — 2002. — **217**, N 10. — S. 497—509.
20. *Кочубей Д. И., Бабанов Ю. А., Замаев К. И.* Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия // *Докл. АН СССР.* — 1988. — **301**. — С. 305.
21. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2001. — 224 с.

22. Минько Н. И., Строкова В. В., Жерновский И. В., Нарцев В. М. Методы получения и свойства нанобъектов. — М.: “Флинта”, “Наука”, 2009. — С. 168.
23. Palosz B., Grzanka E., Gierlotka S. et al. Diffraction studies of nanocrystals: theory and experiment // Acta Physica Polonica A. — 2002. — **102**. — P. 57—82.
24. James R. W. The optical principles of the diffraction of X-rays. — London: Bell, 1950. — 572 p. (Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. — М.: Изво иностр. лит., 1950. — 572 с.).
25. Станция “Аномальное рассеяние”. Отчет Сибирского межд. центра синхротронного излучения за 1991—1992 гг. / Под ред. Н. А. Мезенцева. — Новосибирск: Изд-во. ИЯФ СО РАН, 1993. — С. 49—50.
26. Ownby P. D., Yang X., Liu J. Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes // J. Am. Ceram. Soc. — 1992. — **75**, N 7. — P. 1876—1883.
27. International tables for X-ray crystallography / Eds. N. F. M. Henry, K. Lonsdale. — Kynoch: Birmingham, England, 1969. — V. 1. — P. 340.
28. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. — Будапешт: АН Венгрии, 1969. — С. 102.
29. Заявка РСТ/RU 2005/000686 (WO 2007/078210 от 12.07.2007). Наноалмаз и способ его получения / В. Ю. Долматов. — Заявл. 30.12.2005.
30. Заявка РСТ/RU 2005/000685 (WO 2007/078209 от 12.07.2007). Алмаз-углеродный материал и способ его получения / В. Ю. Долматов. — Заявл. 30.12.2005.
31. Campbell S. J., Kelly D. C., Peacock T. E. Graphite: the ultimate large aromatic molecule // Aust. J. Chem. — 1989. — **42**. — P. 479—488.
32. Claassen A. A. The scattering power of oxygen and iron for X-rays // Proc. Phys. Society. — 1926. — **38**. — P. 482—487.
33. Haser R., Pierrot M. Etude structurale de la serie des hexacyanoferrates (II, III) d’hydrogene: $H_{3+x}(Fe(II)_x Fe(III)_{1-x}(CN)_6)(H_2O)_y$. III. La phase rhomboedr. R, $H(II)_{0,6}Fe(II)_{3,6}Fe(III)_{0,4}(CN)_6(H_2O)_{1,6}$ // Acta Crystallographica B. — 1972. — **28**. — P. 2542—2547.

Ин-т неорганической химии СО РАН
 ФГУП “Специальное конструкторско-
 технологическое бюро “Технолог”

Поступила 23.11.09