

УДК 535.433:539.26

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ В ОСАЖДЁННЫХ ПЛЁНКАХ ИЗ ТОКАМАКА Т-10

В.С. Неверов, А.Б. Кукушкин, Н.Л. Марусов, И.Б. Семёнов (Институт физики токамаков НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия), В.В. Волошинов, А.П. Афанасьев, А.С. Тарасов (Институт системного анализа РАН, Москва, Россия), А.А. Велигжанин, Я.В. Зубавичус, Н.Ю. Свечников, В.Г. Станкевич (Курчатовский НБИК-Центр НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

Проведён численный анализ вкладов в кривые рентгеновского рассеяния от различных каналов интерференции (между отдельными углеродными наноструктурами в аморфной среде и других каналов) для интерпретации дифрактометрии плёнок, образованных внутри вакуумной камеры токамака Т-10. Показана применимость ранее сформулированного метода оптимизационной идентификации топологического состава углеродных наноструктур размером от ~1 до ~10 нм по кривым рассеяния в диапазоне значений модуля вектора рассеяния $5 \text{ нм}^{-1} < q < 70 \text{ нм}^{-1}$ для плотностей образца до $1,8 \text{ г/см}^3$ при условии, что в оптимизации дополнительно учтены нелинейные эффекты интерференции рассеяния на аморфном компоненте, а наноструктурный компонент преобладает над аморфным углеводородным. Во-первых, показано, что учёт возможной кластеризации наноструктур может улучшить совпадение с экспериментом в области меньших значений q , пока не включённых в интерпретируемый диапазон. Во-вторых, сформулирована и на расширенном классе наноструктур выполнена оптимизация по модифицированной процедуре, учитывающей вклад примесей и нелинейные эффекты вследствие конечной плотности частиц в образце. В-третьих, прямое моделирование рентгеновского рассеяния на оптимальном ансамбле углеродных наноструктур в аморфной среде (углеводороды с примесью тяжёлых атомов) с учётом всех каналов интерференции показало малые отличия от кривой, полученной путём модифицированной оптимизации без учёта рассмотренных эффектов интерференции.

Ключевые слова: численное моделирование, оптимизационные методы, углеродные наноструктуры, рентгеновская дифракция, пылевые осадки, токамак.

NUMERICAL MODELING OF INTERFERENCE EFFECTS OF X-RAY SCATTERING BY CARBON NANOSTRUCTURES IN THE DEPOSITED FILMS FROM TOKAMAK T-10. V.S. NEVEROV, A.B. KUKUSHKIN, N.L. MARUSOV, I.B. SEMENOV, V.V. VOLOSHINOV, A.P. AFANASIEV, A.S. TARASOV, A.A. VELIGZHANIN, Ya.V. ZUBAVICHUS, N.Yu. SVECHNIKOV, V.G. STANKEVICH. A numerical study of the contribution to the x-ray scattering curves from the various interference channels (between single carbon nanostructures in amorphous medium and other channels) to interpret the results of the x-ray diffractometry of the films, deposited in the vacuum vessel of tokamak T-10, is carried out. The applicability of the formerly suggested method of optimization identification of the topological contents of carbon nanostructures with dimensions from 1 nm to 10 nm from the scattering curves in the range of scattering vector magnitude q from 5 nm^{-1} to 70 nm^{-1} , for the sample densities up to 1.8 g/cm^3 , is shown provided the optimization procedure additionally takes into account the nonlinear interference effects of scattering by the amorphous component, and the nanostructured component dominates over the amorphous hydrocarbon. First, it is shown that the allowance for possible clustering of nanostructures can improve the agreement with the experiment at lower values of q , now not included yet to the interpreted range of q . Second, optimization problem with a modified procedure that takes into account the contribution of impurities and non-linear effects due to the finite density of particles in the sample is formulated and solved for an extended class of nanostructures. Third, a direct simulation of x-ray scattering by the optimal ensemble of carbon nanostructures in an amorphous medium (hydrocarbons with heavy atoms impurities) with taking into account all the interference channels shows small deviation from the curve obtained with the modified optimization procedure with the neglect of these interference effects.

Key words: numerical modeling, optimization methods, carbon nanostructures, x-ray diffraction, dust deposits, tokamak.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование углеродных плёнок, образующихся внутри вакуумной камеры токамака Т-10, проведённое методом рентгеновского рассеяния на синхротронном источнике в НИЦ «Курчатовский институт» (на длинах волн $\lambda = 0,1, 0,0464 \text{ нм}$), выявило три основные особенности при значениях модуля вектора рассеяния $q \sim 10, 30$ и 50 нм^{-1} [1, 2]. Проведённое нами численное моделирование кривых рентгеновского рассеяния на случайных ансамблях углеродных наноструктур различной топологии (трубок, сфер, эллипсоидов и тороидов) в широком диапазоне их геометрических параметров и результаты интерпретации данных по рентгеновскому рассеянию на плёнках позволили сделать вывод [3] о том, что необычный пик (при $q \sim 10 \text{ нм}^{-1}$) может быть обусловлен наноструктурами, состоящими из неплоских однослойных листов графена, а наиболее вероятным кандидатом, ответственным за этот пик, оказываются тороиды типа ранее смоделированных теоретически в работах [4—7] (небольшие тороидальные углеродные нанотрубки с радиусом тора $\sim 1 \text{ нм}$).

Исзуемые плёнки были собраны в вакуумной камере токамака Т-10 после экспериментальных серий продолжительностью в несколько месяцев. В среднем один электрический разряд длительностью $\Delta t_{\text{shot}} \sim 1$ с с дейтерием в качестве рабочего газа сопровождался чисткой вакуумной камеры в водородной атмосфере длительностью $\sim 2000 \Delta t_{\text{shot}}$ и тренировкой индуктивным разрядом в дейтериевой атмосфере длительностью $\sim 600 \Delta t_{\text{shot}}$ [8]. Определено количественное содержание в плёнках как основных компонентов (углерод, дейтерий, водород) [9, 10], так и примесей [11].

В настоящей работе исследуются однородные золотистые плёнки толщиной и площадью поверхности чешуйки $\sim 0,5$ мкм и $0,5$ см² соответственно с однородным по всей плёнке отношением D/C $\cong 0,5$ и H/C $\cong 0,1$. Плёнки с указанным химическим составом формируются предположительно вдали от графитовых элементов вакуумной камеры (лимитера и диафрагмы). Содержание примесей (металлы, в основном железо) составляет $\sim 1,5\%$ от полного числа атомов [11]. Структура этих плёнок в субнанометровом диапазоне идентифицировалась разными диагностиками [8, 11—14], обнаружены как sp^2 , так и sp^3 -формы углерода.

В настоящей работе сформулированная в [3] оптимизационная задача идентификации вероятностей принадлежности элементарного рассеивателя (атома углерода) к наноструктуре определённой топологии и размера развита по трём направлениям:

— предстояло оценить вклад ранее не учтённых эффектов, которые могут давать вклад в кривые рентгеновского рассеяния на реальном образце:

интерференцию рассеяния излучения отдельными наноструктурами, а не только интерференцию рассеяния излучения отдельными атомами внутри каждой наноструктуры;

вклады от присутствия в образце углеводородов и примесей и их интерференцию с рассеянием излучения наноструктурами;

— фиксированный набор наноструктур, для которого решалась задача оптимизации близости экспериментальной и теоретической кривых рассеяния, может быть существенно расширен, в частности, за счёт учёта случайных и регулярных кластеров, образованных отдельными кандидатными наноструктурами;

— экспериментальная кривая малоуглового рассеяния в области $0,4 < q < 3$ нм⁻¹ имеет узкий центральный пик [15], а расчётный модельный (по схеме [3]) — слишком широкий ($0 < q < 5$ нм⁻¹, рис. 1, 2 в [3]). Нужно понять, каким образом можно использовать моделирование для описания экспериментальной кривой малоуглового рассеяния в области $q < 5$ нм⁻¹.

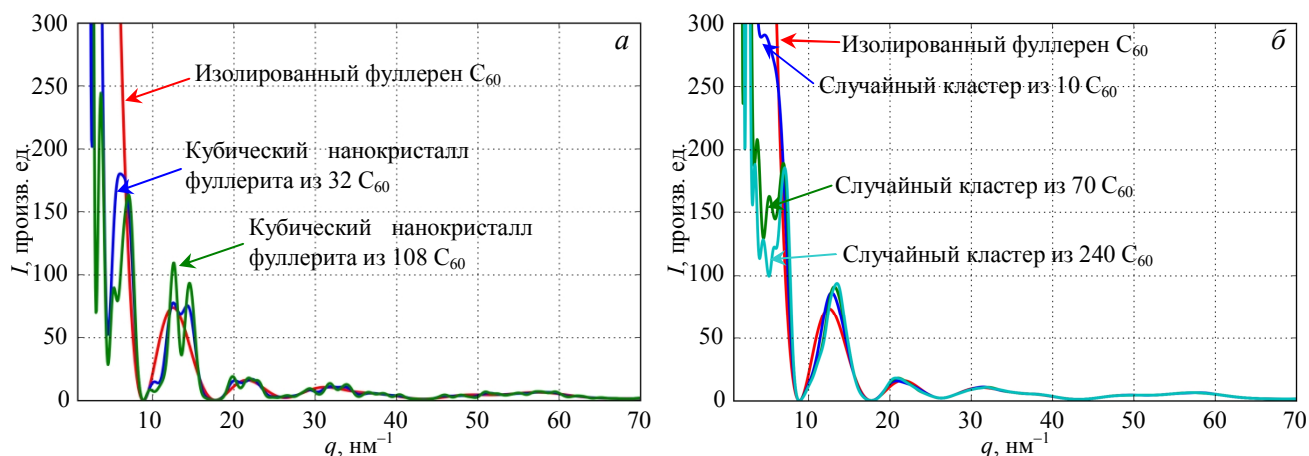


Рис. 1. Сравнение модельных профилей интенсивности рассеянного излучения, приходящейся на один атом рассеивающей структуры; *a* — от изолированного фуллерена C₆₀, кубического нанокристалла фуллерита из 32 C₆₀ (сторона куба ~ 28 Å) и кубического нанокристалла фуллерита из 108 C₆₀ (сторона куба ~ 42 Å); *б* — от изолированного фуллерена C₆₀ и случайных кластеров из 10, 70 и 240 C₆₀. Расстояние между центрами соседних фуллеренов в кластере примерно равно расстоянию между фуллеренами в кристаллах фуллерита и составляет 10 Å

Отметим, что все расчёты, выполненные в данной работе, проводились в приближении изотропии образца, что позволяет использовать известную формулу Дебая для интенсивности рентгеновского рассеяния.

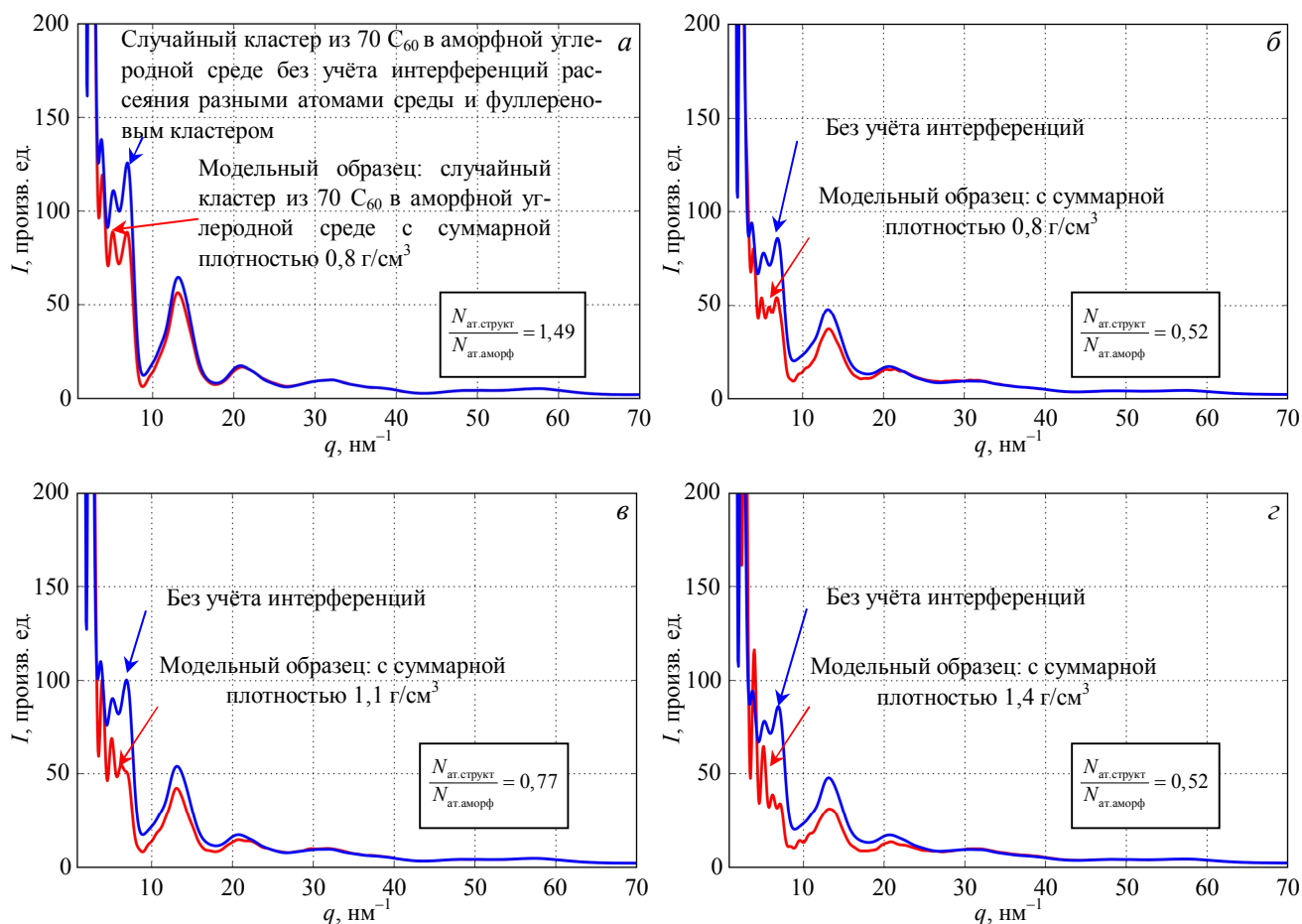


Рис. 2. Сравнение модельных профилей интенсивности рассеянного излучения, приходящейся на один атом рассеивающего ансамбля, от случайного кластера из 70 C_{60} в аморфной углеродной среде с учётом всех возможных интерференционных эффектов и без учёта интерференций рассеяния разными атомами среды и фуллереновым кластером. Суммарная плотность: $0,8 \text{ г/см}^3$ (а, б); $1,1 \text{ г/см}^3$ (в); $1,4 \text{ г/см}^3$ (з). Отношение структурных/аморфных атомов 1,49 (а); 0,52 (б, з); 0,77 (в)

Оценка вклада от интерференции рассеяния отдельными наноструктурами. Вклады от рассеяния на отдельных наноструктурах, возможно, составляющих образец, могут интерферировать между собой в измеряемой кривой для интенсивности рассеянного излучения. Ранее предложенный нами метод интерпретации кривых рассеяния не учитывал этих эффектов — только интерференция рассеяния отдельными атомами внутри каждой наноструктуры была учтена в [3]. Для анализа указанного эффекта и других ранее не учтённых каналов в рассеянии численный код [3], моделирующий рентгеновскую дифракцию на наноструктурах, был существенно доработан [16]. В новой версии код (среди прочего) позволяет рассчитывать рентгеновскую дифракцию на произвольном ансамбле как упорядоченных (кристаллы), так и разупорядоченных структур.

Поскольку интерференция на меньших расстояниях проявляется при больших значениях q , анализировать такие эффекты следует на наиболее мелких объектах из ранее исследованных нами. На рис. 1 приведены рассчитанные кривые рентгеновского рассеяния на фуллеренах, организованных в регулярные структуры (фуллериты) и нерегулярные кластеры. Как видно на рис. 1, б, кластеризация сужает центральный пик и может улучшить совпадение с экспериментом профилей интенсивности для фуллеренов, поэтому фуллереновые кластеры следует включить в процедуру оптимизации. В то же время даже для самых мелких из возможных углеродных структур наиболее сильный эффект наблюдается при значении $q < 8 \text{ нм}^{-1}$. Для более крупных структур центральный пик лежит «левее» исследуемой области, поэтому эффект от кластеризации не должен существенно менять профили при $q > 5 \text{ нм}^{-1}$.

Интерференция рассеяний наноструктурами и аморфной чистоуглеродной средой. Рассмотрим теперь эффекты от интерференции рассеяний наноструктурами и полностью аморфным (случайный ансамбль атомов) углеродным компонентом. На рис. 2 приведено сравнение модельных дифракционных профилей от рентгеновского рассеяния на случайном кластере из 70 C_{60} в аморфной

углеродной среде с учётом всех возможных интерференционных эффектов и без учёта интерференций рассеяния разными атомами среды и фуллереновым кластером. Последний профиль представляет собой сумму интенсивности рассеяния на фуллереновом кластере с квадратом форм-фактора атома углерода, взятую с множителями, соответствующими отношению количества структурных/аморфных углеродных атомов. Отметим, что выбор углеродных плотностей обусловлен возможными плотностями исследуемых плёнок. Аморфная среда выбрана чисто углеродной (без водорода, дейтерия и примесей) для простоты (переход к учёту последних прост, так как такие атомы дают малый вклад по сравнению с атомами углерода). На рисунке видна зависимость точности нашего подхода, не учитывающего интерференционные эффекты, от плотности и отношения количества структурных/аморфных атомов углерода. На рис. 3 приведены относительные ошибки от отбрасывания вышеуказанных интерференционных эффектов.

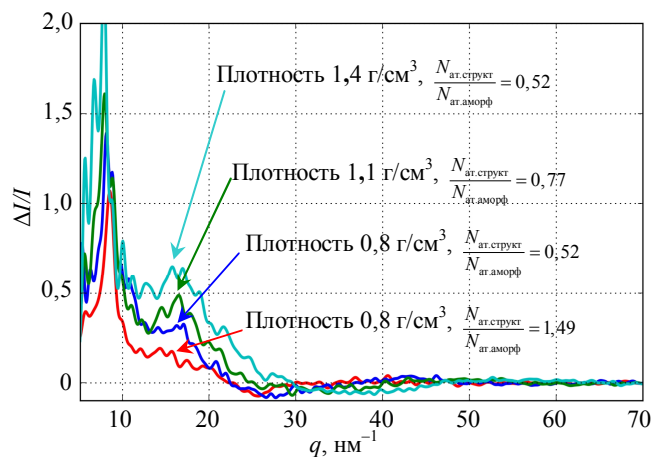


Рис. 3. Относительные ошибки в интенсивностях рассеянного излучения от отбрасывания эффектов интерференции рассеяния разными атомами среды и фуллереновым кластером для различных плотностей и различных соотношений структурных/аморфных атомов, соответствующие случаям на рис. 2

Видно, что для значения $q < 20 \text{ нм}^{-1}$ ошибка может быть очень большой (при $q < 10 \text{ нм}^{-1}$ до 200%, при $10 \text{ нм}^{-1} < q < 20 \text{ нм}^{-1}$ ~30—50%) и интерференционные эффекты могут играть существенную роль. Отметим, что, во-первых, относительная ошибка сильнее при малых q и только в тех областях, в которых слабее вклад в интенсивность от рассеяния на наноструктуре. В интерпретируемом нами эксперименте на малых q имеется сильный максимум кривой интенсивности рассеяния, что говорит о сильном вкладе от рассеяния структурным компонентом. Во-вторых, самая большая ошибка получается при малых отношениях количества структурных/аморфных углеродных атомов, а соотношение ширины и высоты экспериментального пика на $q \sim 10 \text{ нм}^{-1}$ (он достаточно широкий для кристаллического пика и притом достаточно сильный) свидетельствует о том, что в образце количество атомов углерода в наноструктурах превышает количество таковых в аморфном компоненте, что косвенно согласуется с результатами диагностики отношения связей sp^2 и sp^3 [12—14].

Далее рассмотрим случай некластеризованных фуллеренов и тороидов в полностью аморфной углеродной среде с отношением количества структурных/аморфных атомов 1,5. На рис. 4 приведены модельные дифракционные профили от рассеяния на случайных ансамблях фуллеренов и тороидов (именно тех тороидов, рассеяние на которых имеет наибольший парциальный вклад в кривую интенсивности по результатам оптимизации [3]) в аморфной среде, а также относительные ошибки от отбрасывания эффектов интерференции рассеяния атомами среды и атомами разных структур из ансамбля. На рисунке видно, что для структур, имеющих пики при значениях $5 < q < 15 \text{ нм}^{-1}$, а именно тороидов, относительные ошибки стали меньше и для плотности углеродной среды $1,4 \text{ г/см}^3$ не превышают 25%.

Учесть в процедуре оптимизации типа [3] эффекты интерференции рассеяния всеми кандидатными наноструктурами не представляется возможным (в этом случае процедура станет нелинейной, что существенно осложнит нахождение глобального минимума на заданном классе наноструктур: впрочем, это и не нужно, как будет показано), однако можно учесть эффекты интерференции рассеяний атомами аморфного компонента. Для учёта вклада от рассеяния на углеродной аморфной среде фон от неё подставляется в виде квадрата форм-фактора атома углерода, что справедливо только для изолированных атомов, т.е. для очень разреженной среды. Вместо этого в качестве фона можно подставлять профиль интенсивности рассеяния на аморфной углеродной среде конечной плотности, рассчитанный заранее. На рис. 5 показано сравнение квадрата форм-фактора углерода с профилем от аморфной среды с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$, полученным полиномиальной аппроксимацией модельного дифракционного профиля от куба, случайно заполненного атомами углерода с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$. Аппроксимация требуется для сглаживания неровностей профиля, вызванных как конечностью размеров модельного образца, так и его геометрией. На рис. 6 представлено сравнение профилей,

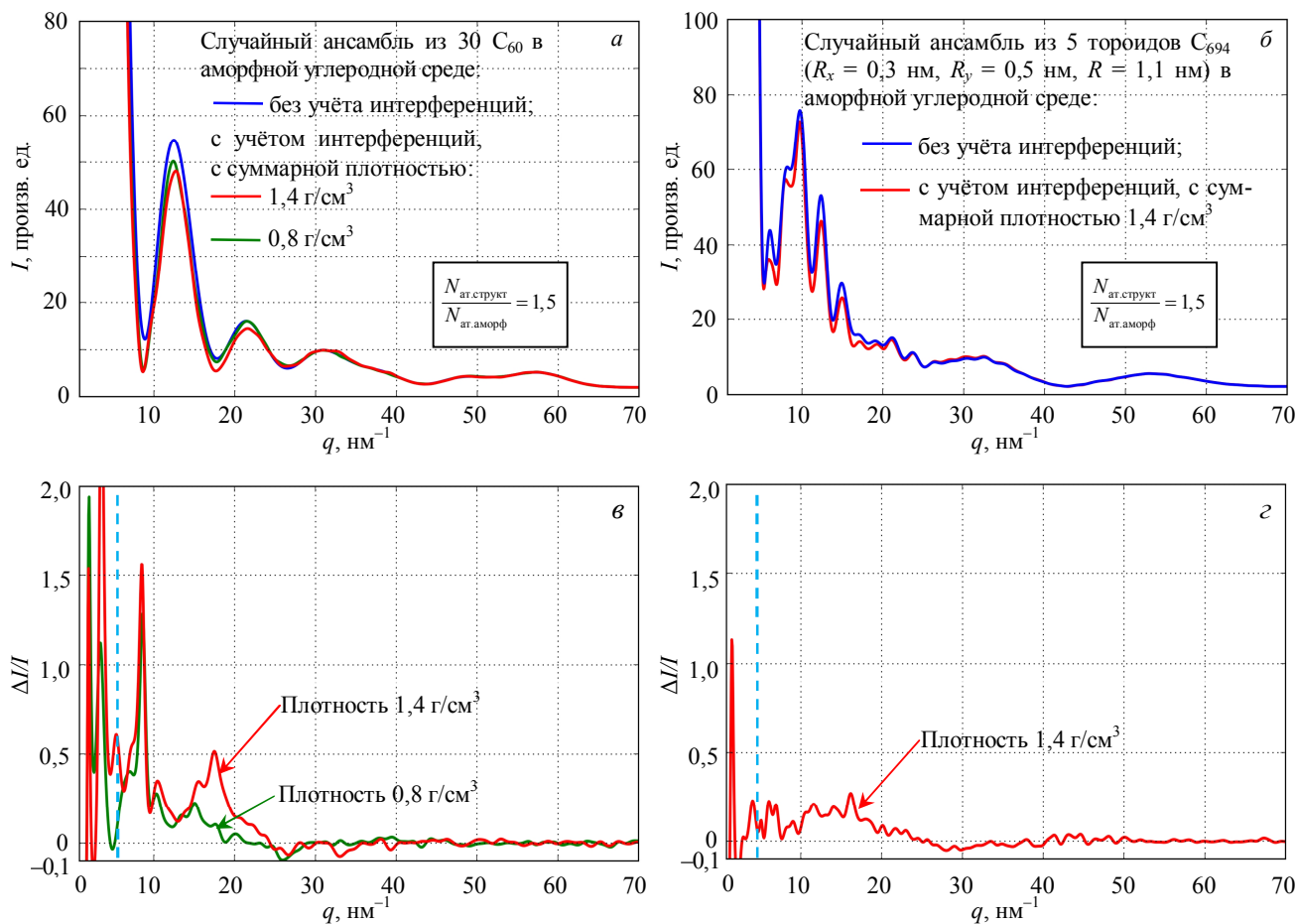


Рис. 4. Сравнение модельных профилей интенсивности рассеянного излучения, приходящейся на один атом рассеивающего ансамбля: *a* — от случайного ансамбля из 30 C_{60} в аморфной углеродной среде с учётом всех интерференций для плотности 1,4 и 0,8 г/см³ и без учёта интерференций рассеяния атомами среды и атомами разных структур из ансамбля; *б* — от случайного ансамбля из 5 тороидов (тороидальных углеродных нанотрубок) C_{694} в аморфной углеродной среде с учётом всех интерференций для плотности 1,4 г/см³ и без учёта указанных интерференций; *в, г* — относительные ошибки в интенсивностях рассеянного излучения от отбрасывания эффектов интерференции атомов среды с атомами структур и между собой, соответствующие случаям *a* и *б*. Расчётные кривые в диапазоне значений q левее пунктирных линий рассматривать не следует, так как там даёт сильный вклад эффект границ рассчитываемых областей, в данном случае — кубов со сторонами ~ 36 Å (*a, в*) и ~ 44 Å (*б, г*)

аналогичное таковому на рис. 4, с той разницей, что для профилей, не учитывающих интерференции и представляющих собой сумму профилей от изолированной структуры и аморфной среды с коэффициентами (см. пояснение к рис. 2), аморфная среда вместо квадрата форм-фактора углерода представлена аппроксимированным профилем аморфной среды с плотностью 1,4 г/см³, показанным на рис. 5. Как видно, относительная разница профилей стала меньше и для тороидов не превышает 10—15%. Для фуллеренов же картина стала ещё лучше: в том месте, где ранее отличие составляло 150%, теперь — всего 30%. Таким образом, в качестве фона от аморфной среды в процедуру оптимизации следует включать профиль для среды конечной плотности вместо фона от набора изолированных атомов.

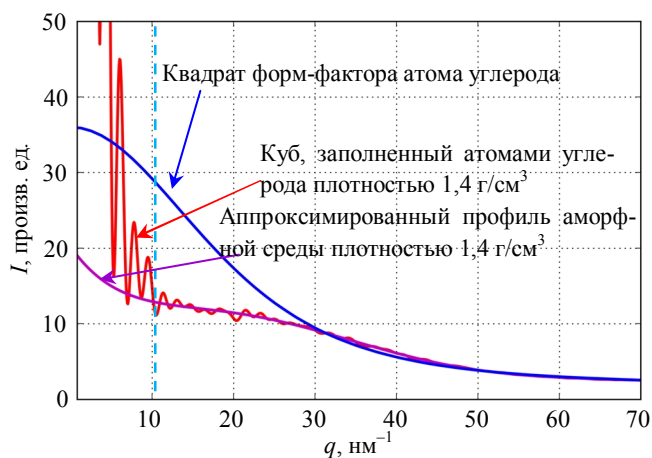


Рис. 5. Сравнение квадрата форм-фактора углерода (фон от изолированных атомов) с модельным профилем интенсивности рассеянного излучения, приходящейся на один атом рассеивающего ансамбля, от куба, случайно заполненного атомами углерода плотностью 1,4 г/см³. Показан аппроксимированный профиль аморфной среды с плотностью 1,4 г/см³

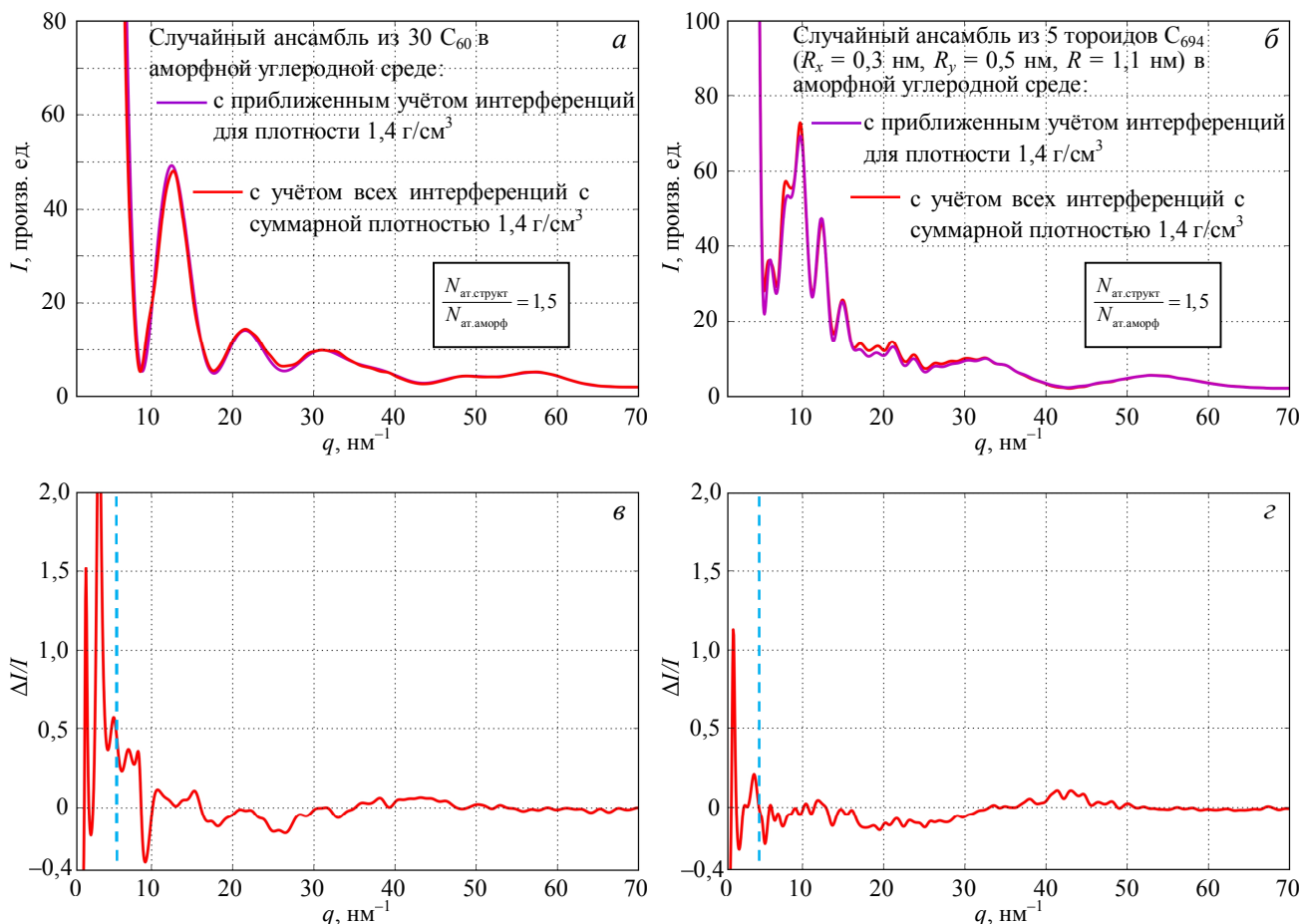


Рис. 6. Сравнение модельных профилей интенсивности рассеянного излучения, приходящейся на один атом рассеивающего ансамбля, с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$: *a* — от случайного ансамбля из 30 C_{60} в аморфной углеродной среде с учётом всех интерференций и с приближенным учётом интерференций (вместо форм-фактора изолированного атома взят аппроксимированный профиль аморфной среды (см. рис. 5)); *b* — от случайного ансамбля из 5 тороидов (тороидальных углеродных нанотрубок) C_{694} в аморфной углеродной среде с учётом всех интерференций, с приближенным учётом интерференций (как в *a*); *в*, *г* — относительные ошибки интенсивностей рассеянного излучения, рассчитанных с приближенным учётом интерференций, соответствующие случаям *a* и *b*. Результаты расчётов в диапазоне значений q левее пунктирных линий рассматривать не следует, так как там даёт сильный вклад эффект границ рассчитываемых областей, в данном случае — кубов со сторонами $\sim 36 \text{ \AA}$ (*a*, *в*) и $\sim 44 \text{ \AA}$ (*b*, *г*) (ср. с рис. 4)

Оптимизация на расширенном классе наноструктур с учётом фона от примесей. Поиск возможного распределения углеродных наноструктур по топологии и размеру в диагностируемом материале, максимально приближающего суммарную модельную кривую рентгеновского рассеяния к экспериментальной, проводился на классе структур, расширенном по сравнению с [3], со следующими параметрами:

- нерегулярные фуллереновые кластеры, C_{60_n} ($n = 10, 20, \dots, 100, 120, 240$);
- углеродные нанотрубки различных радиусов ($0,36 \text{ нм} < R < 0,96 \text{ нм}$), соответственно разрешенных киральностей с длинами $L > 2R_{\text{min}} \sim 7 \text{ нм}$;
- аксиально симметричные эллипсоиды (включая сферы), $0,5 \text{ нм} \leq R_x \leq 0,7 \text{ нм}$, $R_x \leq R_y \leq 2R_x$, где R_x и R_y — малый и большой радиусы;
- тороиды с эллиптическим сечением, $0,85 \text{ нм} \leq R \leq 1,25 \text{ нм}$, $0,3 \text{ нм} \leq R_x \leq 0,4 \text{ нм}$, $0,5 \text{ нм} \leq R_y \leq 0,9 \text{ нм}$, где R — большой радиус тора;
- все возможные полуфрагменты приведенных структур (кроме кластеров);
- углеродные нанотрубки с количеством стенок от двух до четырёх и внутренним радиусом, близким к приведённым однослойным;
- хлопья плоского графена с количеством слоев от двух до пяти и размером слоев от 32 до 200 атомов с произвольной декорреляцией слоёв (так называемый стеклоуглерод).

Всего в оптимизацию было включено 579 структур.

Оптимизация проводилась для критерия минимизации суммы квадратов ошибки по следующим формулам, учитывающим (в отличие от оптимизации в [3]) наличие в образце примесей, а также большого количества водорода и дейтерия:

$$\sum_{j=1}^m (Z_j(\mathbf{x}, a, b, A))^2 \xrightarrow{\mathbf{x}, a, b, A} \min; \tag{1}$$

$$Z_j(\mathbf{x}, a, b, A) = S_{\text{exp}}(q_j) - \sum_{i=1}^N S_i(q_j)x_i - aS_{\text{C}}^{\text{amorph}}(q_j) - AS_{\text{impur}}^{\text{amorph}}(q_j) - b \quad (j = 1:m); \tag{2}$$

$$S_{\text{exp}}(q_j) - aS_{\text{C}}^{\text{amorph}}(q_j) - AS_{\text{impur}}^{\text{amorph}}(q_j) - b \geq -0,5 \quad (j = 1:m); \tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^N x_i + a = A, \quad x_i, a \geq 0 \quad (i = 1:N), \tag{4}$$

где $S_{\text{exp}}(q_j)$ — экспериментальный профиль интенсивности рентгеновского рассеяния; $S_i(q_j)$ — модельный профиль интенсивности рентгеновского рассеяния на i -й углеродной наноструктуре, делённый на число атомов в ней; j — номер точки в дискретном пространстве модуля вектора рассеяния q ; x_i/A — вероятность атома углерода принадлежать i -й наноструктуре; N — полное число выбранных наноструктур; a/A — вероятность атома углерода принадлежать аморфной среде; $S_{\text{C}}^{\text{amorph}}(q_j)$ — модельный профиль интенсивности аморфной углеродной среды (см. рис. 5) заданной плотности, приходящийся на один атом углерода; $S_{\text{impur}}^{\text{amorph}}(q_j)$ — суммарный модельный профиль интенсивности от всех примесей (включая H, D и примеси металлов), процентное содержание которых в образце известно из эксперимента [10], для заданной плотности (с учётом интерференций рассеяний атомами различных примесей и углерода, профиль получен аналогично профилю на рис. 5), делённый на интенсивность рассеяния уединённым атомом углерода; b — неизвестная величина возможного постоянного фона; величина 0,5 отвечает учёту средней ошибки экспериментальных данных; m — число точек дискретного пространства модуля вектора рассеяния q .

Измерение плотности плёнок из токамака является непростой процедурой, и плотность исследуемых нами плёнок неизвестна, между тем, зная приблизительную плотность других плёнок из токамака T-10 [16], можно принять, что плотность лежит в диапазоне от 1 до 1,8 г/см³. В таблице приведены результаты оптимизации для плотностей 1, 1,4 и 1,8 г/см³. Следует отметить, что точность, с которой указаны результаты в таблице, характеризует точность оптимизационной процедуры, но не точность решения всей задачи, так как в экспериментальной кривой присутствует существенный разброс данных.

Сравнение характеристик наноструктур, для которых по результатам оптимизации по критерию L_2 (минимизация суммы квадратов ошибок) вероятности атома принадлежать данной структуре >1%, для трёх различных плотностей среды

Число атомов	Топология	R_x , нм	R_y , нм	R , нм	$\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$	$\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$	$\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$
					$L_2, \%$		
240×60	Фуллереновый кластер из 240 C ₆₀ Тороид			0,6	5,9	5,6	5,7
631		0,3	0,5	1	12,2	12,9	11,4
663		0,3	0,5	1,05	5,4	4,4	5,6
694		0,3	0,5	1,1	37,3	36,6	35,7
712		0,3	0,65	0,95	13,9	13,2	13,4
757		0,3	0,5	1,2	7,7	7,4	7,5
900		0,3	0,65	1,2	1,1		1,3
	Аморфный углеродный компонент				15,7	19	18,7

Как видно из таблицы, результаты для трёх плотностей различаются несущественно. Визуализация данных из таблицы для плотности 1,4 г/см³ показана на рис. 7.

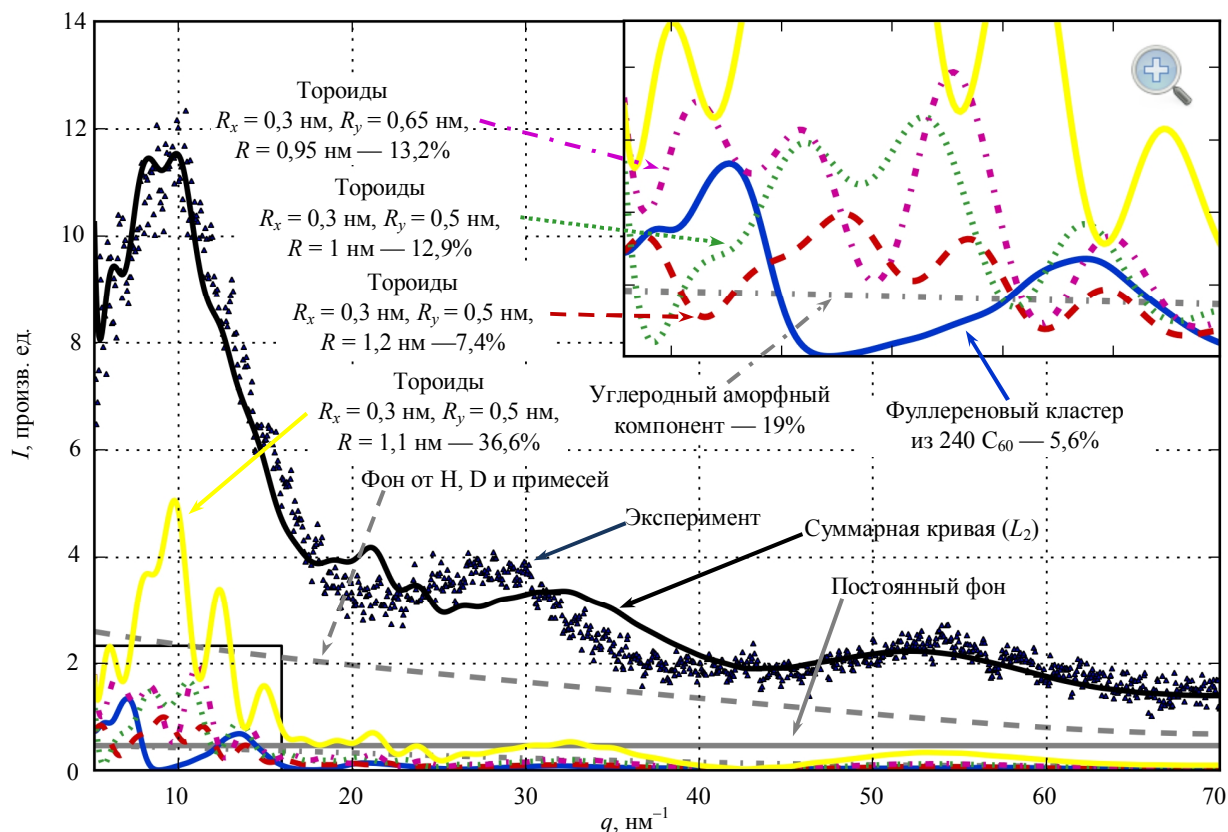


Рис. 7. Сравнение модельной кривой, полученной минимизацией суммы квадратов ошибок, с экспериментом для плотности $1,4 \text{ г/см}^3$. Указаны наиболее значительные ($>5\%$) парциальные вклады отдельных наноструктур, а также углеродного фона и фона от остальных элементов. Вставка в правом верхнем углу — увеличение участка в левом нижнем

Моделирование рентгеновского рассеяния на ансамбле наноструктур в аморфной среде с учётом всех интерференций. По результатам оптимизации мы сконструировали элемент объёма модельного образца со средней плотностью примерно $1,4 \text{ г/см}^3$. Расчёт дифракционного профиля от такого образца, выполненный на Большом параллельном кластере НИЦ «Курчатовский институт»,

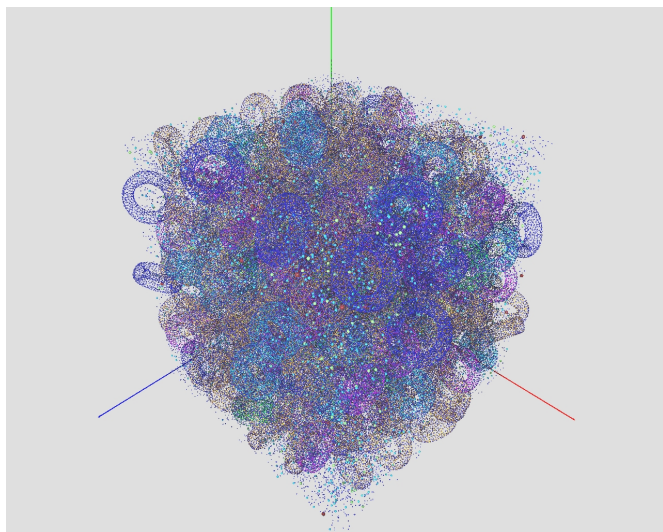


Рис. 8. Элемент объёма модельного образца со средней плотностью $\sim 1,4 \text{ г/см}^3$, сконструированного по результатам оптимизации. Атомы разных элементов выделены разным цветом и размером, атомы водорода и дейтерия не показаны. Структуры с разными параметрами выделены разными цветами

позволил оценить ошибку процедуры оптимизации от отбрасывания интерференции рассеяния разными структурами, а также точность аппроксимации аморфного компонента. Элемент объёма образца приведён на рис. 8, результаты расчётов — на рис. 9. Отличия модельных профилей ($\sim 5\%$) при значениях $35 \text{ нм}^{-1} < q < 55 \text{ нм}^{-1}$ и $q > 65 \text{ нм}^{-1}$ характеризуют точность аппроксимации аморфного компонента в процедуре оптимизации (так как интерференционные эффекты не могут дать вклад в эту область). Ошибка $\sim 5\text{—}15\%$ при значении $q < 20 \text{ нм}^{-1}$ связана как с неучтёнными интерференционными эффектами, так и с аппроксимацией аморфного компонента. Отметим, что аморфная среда, в действительности представляющая собой совокупность углеводородных соединений, в этой работе представлена хаотичным ансамблем атомов. В дальнейших работах мы планируем учить среду правильнее.

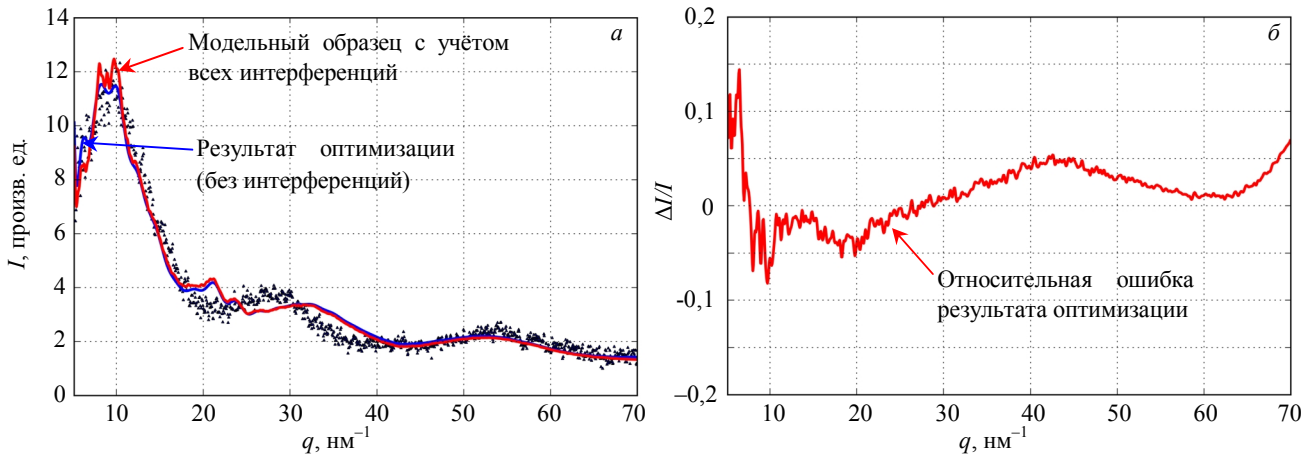


Рис. 9. Сравнение профиля интенсивности рассеянного излучения, полученного моделированием с учётом всех интерференций, с модельной кривой, полученной в результате оптимизации, и с экспериментом (а); относительная ошибка кривой, полученной в результате оптимизации, в сравнении с кривой, полученной моделированием с учётом всех интерференций (б)

Интерпретация эксперимента при значении $q < 5 \text{ nm}^{-1}$. Анализ данных малоуглового рентгеновского рассеяния показывает, что при $q < 5 \text{ nm}^{-1}$ кривая интенсивности рассеяния имеет широкий минимум и очень узкий центральный пик, что свидетельствует о гомогенности рассеивающей среды на больших расстояниях. Интерпретировать данную область методами оптимизации невозможно, так как размеры искомых структур много меньше тех расстояний, которые играют роль в данном диапазоне значений. Однако можно показать, что решение, найденное методами оптимизации в интервале значений $5 < q < 70 \text{ nm}^{-1}$, вполне может быть совместимым с экспериментальной кривой в области $q < 5 \text{ nm}^{-1}$. Для этого надо рассчитать элемент объёма образца, аналогичный показанному на рис. 8, но существенно больших размеров, которые можно определить по ширине центрального ($0 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$) экспериментального пика. На рис. 10 показана зависимость положения дифракционных пиков от радиуса сплошного шара, рассчитанная по формуле

$$I = \frac{12\pi\rho}{(q^2R)^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR))^2, \quad (5)$$

где R — радиус шара; ρ — атомная плотность вещества. Квадрат форм-фактора атома опущен.

Размер элемента объёма образца должен составлять порядка 100 нм, а количество атомов в таком объёме для характерной плотности должно быть порядка 10^9 . Выполнить такой расчёт по формуле Дебая технически невозможно, так как время расчёта $\sim N_{\text{at}}^2$, однако возможно выполнить расчёт по точной формуле (расчёт 2D-матрицы интенсивности), когда время счёта $\sim N_{\text{at}}$, без усреднения по углам вектора падающего излучения, считая, что изотропизация достигнута в самом элементе объёма. Однако и такой расчёт для количества атомов $\sim 10^9$ технически сложен (конструирование образца, хранение данных об аморфном компоненте) и нами пока не выполнен.

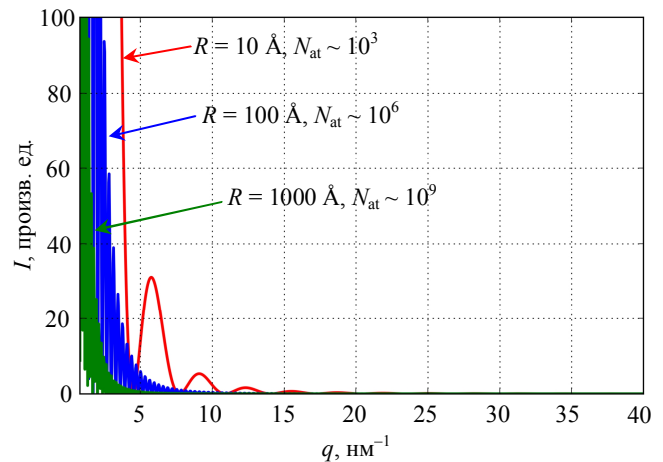


Рис. 10. Зависимость положения пиков от размера сплошного шара (расчёт по формуле (5)). Указан порядок числа атомов в каждом шаре для характерной плотности образца $\sim 1,4 \text{ г/см}^3$

ВЫВОДЫ

Результаты проведённого нами численного анализа вкладов в рентгеновские дифракционные кривые от эффектов интерференции рассеяния наноструктурами в аморфной среде для задачи ин-

терпретации кривых рассеяния плёнками, образующимися внутри вакуумной камеры токамака Т-10, позволяют сделать следующие выводы.

Эффекты от кластеризации наноструктур сужают центральный пик интенсивности рассеяния и могут улучшить совпадение с экспериментом в области малых значений модуля вектора рассеяния q , пока не включённых в интерпретируемый диапазон. Возможный вклад кластеризации следует учитывать путём включения в процедуру оптимизации прежде всего кластеров тех объектов, для которых центральный пик рассеяния на уединённой структуре попадает в интерпретируемую область значений q .

Можно учесть эффекты от интерференции рассеяния атомами аморфного компонента, заменив в процедуре оптимизации углеродный фон и фон от примесей, подставляемые в виде квадратов форм-факторов соответствующих уединённых атомов, на профиль от аморфной углеводородной среды конечной плотности с примесями. Расчёты показали, что для плотности $\sim 1,4\text{—}1,8\text{ г/см}^3$ такая замена способна улучшить совпадение с расчётами, выполненными с учётом всех каналов интерференции, в среднем на 5—10%, а в тех областях, где сигнал от наноструктур слаб, — в 5 раз.

Результаты модифицированной оптимизации (т.е. с учётом нелинейных эффектов интерференции рассеяния на аморфном компоненте, а также с учётом фона от примесей), выполненной на расширенном классе наноструктур, качественно совпадают с результатами оптимизации, выполненной в [3]. Прямое моделирование рентгеновского рассеяния на ансамбле углеродных наноструктур в аморфной среде (углеводороды с примесью тяжёлых атомов) с учётом всех каналов интерференции (за исключением учёта упорядочения углерода в углеводородной аморфной среде) показало малые отличия от кривых, полученных путём модифицированной оптимизации. Так, для образца с плотностью $1,4\text{ г/см}^3$ максимальные различия лежат в области $5 < q < 10\text{ нм}^{-1}$ и не превышают 15%. С ростом q различия в кривых снижаются до 5%.

Продвинуться в интерпретации эксперимента в ранее не исследованную область $0 < q < 5\text{ нм}^{-1}$ можно, рассчитав достаточно большой ансамбль наноструктур порядка 10^9 атомов. Это позволит добиться гомогенизации рассеивающей среды на больших расстояниях, а значит, на меньших q . Однако такой расчёт нами пока не сделан.

Для анализа экспериментальных данных по изложенной в статье схеме было разработано специальное приложение, снабжённое веб-интерфейсом [18]. Созданная система основана на автоматическом взаимодействии нескольких специализированных RESTful-сервисов, реализующих отдельные этапы вычислений и графической визуализации результатов. Это позволяет надеяться, что и другие исследователи смогут использовать предложенный подход для обработки своих экспериментальных данных рентгеновского рассеяния на наноматериалах, используя, например, современные возможности Курчатовского источника синхротронного излучения [19], а изложенная работа поможет оценить применимость метода оптимизационной идентификации для иных задач.

Настоящая работа поддержана РФФИ (проект 09-07-00469) и Европейским проектом EGEE-III (Enabling Grids for E-science — «Развёртывание Гридov для развития вычислительноёмкой науки»). Часть численных расчётов выполнена на Большом вычислительном кластере в НИЦ «Курчатовский институт».

Авторы благодарны Б.Н. Колбасову за иницирующую роль в работах по исследованию пылевых осадков в токамаке и полезные обсуждения, Л.Н. Химченко — за предоставление плёночных образцов из токамака Т-10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Zubavichus Ya.V. et al. — J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2009, vol. 3, № 3, p. 420—428.
2. Смирнов В.П., Ковальчук М.В., Койдан В.С., Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Молдавер В.А., Обрезков О.И., Станкевич В.Г., Химченко Л.Н. Проблемы наноструктур в управляемом термоядерном синтезе. — В сб.: XIII Национальная конф. по росту кристаллов. ИК РАН, Москва, 17—22 ноября 2008 г.
3. Неверов В.С., Кукушкин А.Б., Марусов Н.Л., Семёнов И.Б., Волошинов В.В., Афанасьев А.П., Тарасов А.С., Велижанин А.А., Зубавичус Я.В., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г. Моделирование рентгеновской дифракции на углеродных наноструктурах и определение их возможного топологического состава в осаждённых плёнках из токамака Т-10. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2010, вып. 1, с. 7—21. http://fe.iterru.ru/vant_2010_1/1.pdf.

4. **Satoshi Itoh, Sigeo Ihara.** Isomers of toroidal forms of graphitic carbon. — *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 49, № 19, p. 13970—13974.
5. **Chernozatonskii L.A.** Carbon nanotube elbow connections and tori. — *Phys. Lett., A* 1992, vol. 170, p. 37—40.
6. **Gal'pern E.G., Stankevich I.V., Chistyakov A.L., Chernozatonski L.A.** Torelenes (t)— C_n as a new class of carbon clusters. Electronic structure of (t)— C_{200} , (t)— C_{210} , (t)— C_{276} , and (t)— C_{408} . — *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1994, vol. 2, p. 1—11.
7. **Jie Han.** Toroidal Single Wall Carbon Nanotubes in Fullerene Crop Circles. NASA Technical Report 97-015, 1997. <http://marsoweb.arc.nasa.gov/News/Techreports/1997/PDF/nas-97-015.pdf>.
8. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P. et al.** — *J. Nucl. Mater.*, 2008, vol. 376, p. 152—159.
9. **Romanov P.V., Kolbasov B.N., Alimov V.Kh. et al.** — *J. Nucl. Mater.*, 2002, vol. 307—311, p. 1294—1299.
10. **Kolbasov B.N., Romanov P.V., Guseva M.I. et al.** — *Plasma Dev. Oper.*, 2006, vol. 14, p. 303—321.
11. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Men'shikov K.A. et al.** — *J. Surf. Invest.*, 2008, vol. 2, p. 826—835.
12. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Kolbasov B.N. et al.** Spectroscopic studies of homogeneous thin carbon erosion films on mirrors and flakes with a high deuterium content formed in tokamak T-10. — *Fusion Eng. Design*, 2005, vol. 75—79, p. 339—344.
13. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Kolbasov B.N., Guseva M.I., Khimchenko L.N., Rajarathnam D., Kostetsky Yu.Yu.** Temperature and spectroscopic characteristics of homogeneous co-deposited carbon/deuterium films produced in the T-10 tokamak. — *Plasma Devices and Operations*, 2006, vol. 14, p. 137—157.
14. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Kolbasov B.N., Kriventsov V.V.** Spectroscopy of smooth deuterated carbon films redeposited from plasma discharge in the tokamak T-10. — *Crystallography Reports*, 2006, vol. 51, Suppl. 1, p. S158—S162; Pleiades Publishing Inc. dx.doi.org/10.1134/S1063774506070236 or <http://www.springerlink.com/content/pq3w>.
15. **Stankevich V.G., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Somenkov V.A., Svechnikov N.Yu., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Khimchenko L.N.** Complementary studies of structural characteristics and properties for smooth redeposited hydrocarbon films from T-10 tokamak with synchrotron radiation and neutrons. — In: 37th Intern. Conf. on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010). Vancouver, BC, Canada, July 11—16, 2010. Book of abstracts, 5P135.
16. **Neverov V.S., Voloshinov V.V., Afanasiev A.P., Kukushkin A.B., Marusov N.L., Semenov I.B., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Tarasov A.S., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V.** Distributed computing and optimization algorithms for interpretation of X-ray scattering by carbon nanostructures in the deposited films from tokamak T-10. — In: Proc. of the 4th Intern. Conf. «Distributed Computing and Grid-technologies in Science and Education». Dubna, Russia. June 28—July 3, 2010: JINR, Д-11-2010-140, 2010, p. 452. ISBN 978-5-9530-0269-1, p. 177—183.
17. **Кислов А.Я., Сковорода А.А., Спицын А.В.** Углеводородные структуры в токамаке Т-10. — *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*, 2010, вып. 2, с. 19—32.
18. **Волошинов В.В., Неверов В.С.** Использование распределенной среды REST-сервисов для оптимизационной идентификации углеродистых структур по рентгеновским дифракционным характеристикам наноматериалов. — В сб.: XIII Российская конференция «Распределенные информационные и вычислительные ресурсы». Новосибирск, 30 ноября—3 декабря 2010 г.
19. **Korchuganov V., Blokhov M., Kovalchuk M., Krylov Yu., Kvardakov V., Moseiko L., Moseiko N., Novikov V., Zheludeva S., Odintsov D.** — *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2005, vol. 543, p. 14—18.

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2010 г.
Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 1, с. 13—24.