

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У ФІЗИЦІ

УДК 538.911: 539.264: 621.9: 539.261

PACS 64.70.Nd, 61.48.-c, 81.20.Wk, 05.10.Ln

О.Д. Рудь, І.М. Кір'ян, Р.М. Ніконова, В.І. Ладьянов, А.М. Лахник**ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНОГО СТАНУ ФУЛЕРЕНІВ C_{60} В ПРОЦЕСІ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ ОБЕРНЕНИМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

В роботі досліджено структурні зміни, які відбуваються в фулеренах C_{60} при механоактиваційній (МА) обробці. На основі модельних атомних конфігурацій, реконструйованих оберненим методом Монте-Карло, встановлено кількісні характеристики ближнього і середнього атомного порядку, які описують структуру фулериту C_{60} у вихідному стані та після механоактивації. Показано, що після 14 годинної МА обробки в структурі отриманого матеріалу домінують 3-кутні атомарні «кільця», наявність яких свідчить про повну аморфізацію кристалічних фулеренів. За результатами методу радіального розподілу атомів встановлено, що продукти механоактивації характеризуються графітоподібним типом ближнього порядку.

Ключові слова: Фулерени C_{60} , середній атомний порядок, механоактиваційна обробка, обернений метод Монте-Карло.

Вступ

Вуглецеві наноматеріали знайшли широке застосування в різних галузях промисловості. До багатообіцяючих з точки зору практичного застосування алотропних форм вуглецевих наноматеріалів відносяться його молекулярні форми – фулерени. В роботах [1-2] встановлено позитивний вплив добавки фулерену C_{60} до промислового мастила на протизносні та антифрикційні властивості вузлів тертя (сталь по міді і сталь по сталі). В цих умовах матеріали піддаються впливу високих температур, тисків та механічних навантажень. Існує ряд робіт, в яких проводилося дослідження стійкості та структурні зміни в фулеренах $C_{60/70}$ при механоактиваційній обробці [3-4]. Однак дослідження були проведені на якісному рівні без встановлення кількісних характеристик локальної структури отриманих матеріалів.

Виходячи з цього мета, роботи полягає у встановленні параметрів, які описують структурні зміни локального атомного оточення, що відбуваються в кристалічних зразках фулеренів C_{60} в процесі механоактиваційної обробки в планетарному млині.

Матеріали і методи дослідження

У якості вихідного матеріалу в роботі були використані фулерени C_{60} , виготовлені у Фізико-технічному інституті УрВ РАН за традиційним методом електродугового випаровування графітових електродів з подальшою екстракцією толуолом в апараті Сокслета. Фулерени C_{60} масою $\sim 6,7$ г та 15 кульок з нітриду кремнію завантажувалися в розмелювальний сталевий контейнер, футерований нітридом кремнію. Розмелювання проводилося в атмосфері аргону на лабораторному планетарному млині Fritsch Pulverisette P-6 при кімнатній температурі протягом 1, 3, 8 та 14 годин. Швидкість обертання становила 400 оборотів за хвилину протягом всіх експериментів. Співвідношення маси кульок до маси зразка – 30:1. Після кожної зупинки відбиралася невелика кількість порошку для проведення структурних досліджень. Отримані порошки не містять домішок відповідно до хімічного аналізу.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на лабораторних дифрактометрах в CuK_α та монохроматизованому MoK_α – випромінюваннях з використанням геометрії Брега-Брентано та Дебая-Шерера, відповідно. Для детального вивчення динаміки структурних змін в фулеритах C_{60} з експериментальних рентгенівських даних методом радіального розподілу атомів [5, 6] було розраховано структурні фактори, на основі яких відбувалася реконструкція атомних конфігурацій фулеренів у вихідному стані та після механоактиваційної обробки. Для отримання модельних атомних конфігурацій використовували пакети програм RMCPow v.2.4 та RMCA v. 3.14, алгоритм роботи яких описаний в роботах [7-9]. Всі модельні конфігурації включали 6480 атомів вуглецю, розташованих в модельному кубі ($3 \times 3 \times 3$ елементарних комірок в кожному напрямку) з розміром $L=42,78 \text{ \AA}$. Для уникнення перекриття атомів мінімальне їх зближення було вибрано в місці перетину лівого схилу першого максимуму експериментальної функції радіального розподілу атомів з віссю абсцис. Таким чином, мінімальна відстань між атомами вуглецю була встановлена як $r_{\text{C-C}}=1,25 \text{ \AA}$, що задовольняє рекомендації [7].

Результати та їх обговорення

На дифракційних спектрах (рис. 1а), отриманих в CuK_α випромінюванні, по мірі збільшення часу розмелювання спостерігається поступова аморфізація вихідного зразка. Після 8 годин механоактивації (МА) відбувається повна аморфізація кристалічної ґратки фулеритів, а подальше збільшення часу розмелювання до 14 годин призводить до деструкції молекул фулеренів з формуванням аморфного вуглецю з переважно графітоподібним ближнім атомним порядком. Це підтверджується наявністю широкого максимуму в області $2\theta \sim 25,3^\circ$, властивого аморфному графіту.

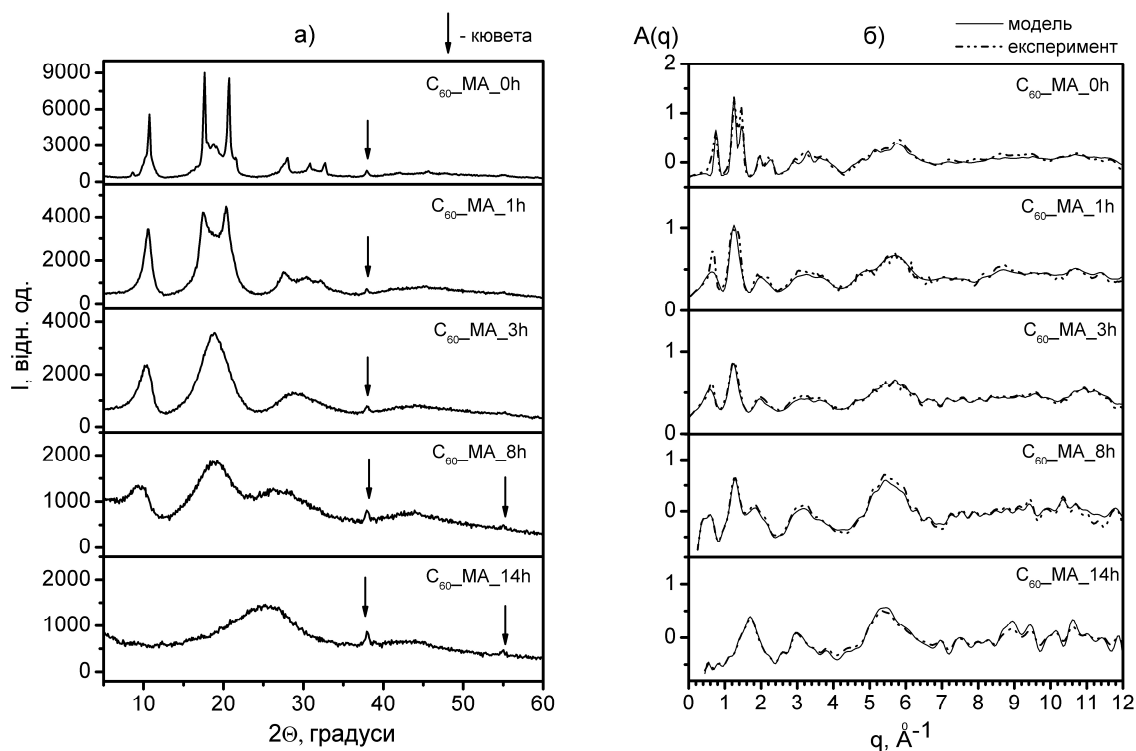


Рис. 1. а – фрагменти дифрактограм та б – структурний фактор $A(q)$ фулеритів C_{60} у вихідному стані та після механоактиваційної обробки, Cu K_α – випромінювання.

Традиційним методом дослідження структури аморфних матеріалів є метод радіального розподілу атомів, в основі якого лежить залежність між функцією радіального розподілу атомної густини та інтенсивністю когерентного розсіяння рентгенівських променів. За рентгенівськими дифрактограмами, отриманими в MoK_α -випромінюванні, були розраховані структурний фактор і функція радіального розподілу атомів вуглецю в фулеренах C_{60} , механоактивованих протягом різного часу. Структурний фактор вихідного зразка характеризується наявністю трьох інтенсивних ліній: $s_1 = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, $s_2 = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ і $s_3 = 1,44 \text{ \AA}^{-1}$, які за положенням відповідають кристалічному фулериту C_{60} . Після 1 часу розмелювання лінії s_2 і s_3 починають розширюватися, а після 3 годин об'єднуються в одну дуже широку лінію з положенням максимуму $s'_2 = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$. На структурному факторі після 8 годин МА окрім лінії s'_2 з'являється мало інтенсивна лінія, $s''_2 = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$. Після 14 годин обробки структурний фактор характеризується наявністю лінії $s_1 = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$, яка за положенням відповідає графітовій складовій. З цього випливає, що 14 годинна МА обробка призводить до утворення вуглецевого наноматеріалу (ВНМ) з графітоподібним типом ближнього порядку.

Використовуючи експериментальні структурні фактори, оберненим методом Монте-Карло (ОМК) були згенеровані модельні конфігурації атомів вуглецю при різних режимах МА обробки фулеренів. Вихідна конфігурація у кожному випадку представляла собою кристалічну структуру фулериту C_{60} . На кожній ітерації один атом випадковим чином зміщувався відносно свого положення на $0,2 \text{ \AA}$, в результаті чого отримувалася нова конфігурація, для якої розраховувалася парна функція радіального розподілу атомів за методикою [7]. Для кожної ітерації розраховувався коефіцієнт розбіжності між модельним та експериментальним структурними факторами. Процедура ОКМ тривала до тих пір, доки коефіцієнт розбіжності не переставав зменшуватися і не починав коливатися навколо одного значення. Узгодженість між експериментальним та розрахунковим структурними факторами (рис. 1б) вказує на те, що модельна конфігурація атомів відповідає реальній структурі матеріалу.

Для отриманих конфігурацій атомів вуглецю в процесі моделювання за методичною формулою [10] були розраховані розподіли валентних кутів зв'язку (рис. 2а). Розподіл валентних кутів зв'язку між атомами вуглецю для фулеренів C_{60} у вихідному стані характеризується одним широким максимумом, який розкладається на дві компоненти з положеннями $\sim 110^\circ$ і $\sim 117^\circ$, які є близькі до табличних – 108° і 120° . Після МА обробки протягом 1 години на розподілі кутів зв'язку максимуми, властиві фулеренам C_{60} , залишаються на своїх місцях, але крім них з'являється неінтенсивний широкий асиметричний максимум в положенні $\sim 60^\circ$, який вказує на те, що в структурі молекул в процесі МА відбуваються зміщення атомів відносно свого рівноважного положення.

Після 3 годин розмелювання інтенсивність максимумів, які відповідають фулеренам C_{60} , зменшується, а максимум при 60° зростає (рис. 2а), що свідчить про часткове руйнування молекул C_{60} . Подальше збільшення часу механоактиваційної обробки призводить до повного зникнення на кутовому розподілі максимумів, характерних для структури фулеренів. Розподіл приймає вигляд, типовий для вуглецевих матеріалів в аморфному стані [11].

Відповідно до літературних джерел [12], структуру неупорядкованих матеріалів коректніше описувати, визначаючи середній тип атомарного порядку, який розповсюджується не лише на першу координаційну сферу, як це прийнято при визначенні ближнього порядку, а й на наступні координаційні сфери – на відстань до 1-2 нм. Для кількісної характеристики середнього порядку було введено критерій Ш. Кінг [13], який дозволяє визначити характерні для матеріалу атомні конфігурації у

вигляді замкнених «кілець» (полігонів) в ансамблі атомів. «Кільця» утворюються в результаті об'єднання атомів у межах максимальної довжини хімічного зв'язку. Розмір кільця n в сітці визначається кількістю кутів.

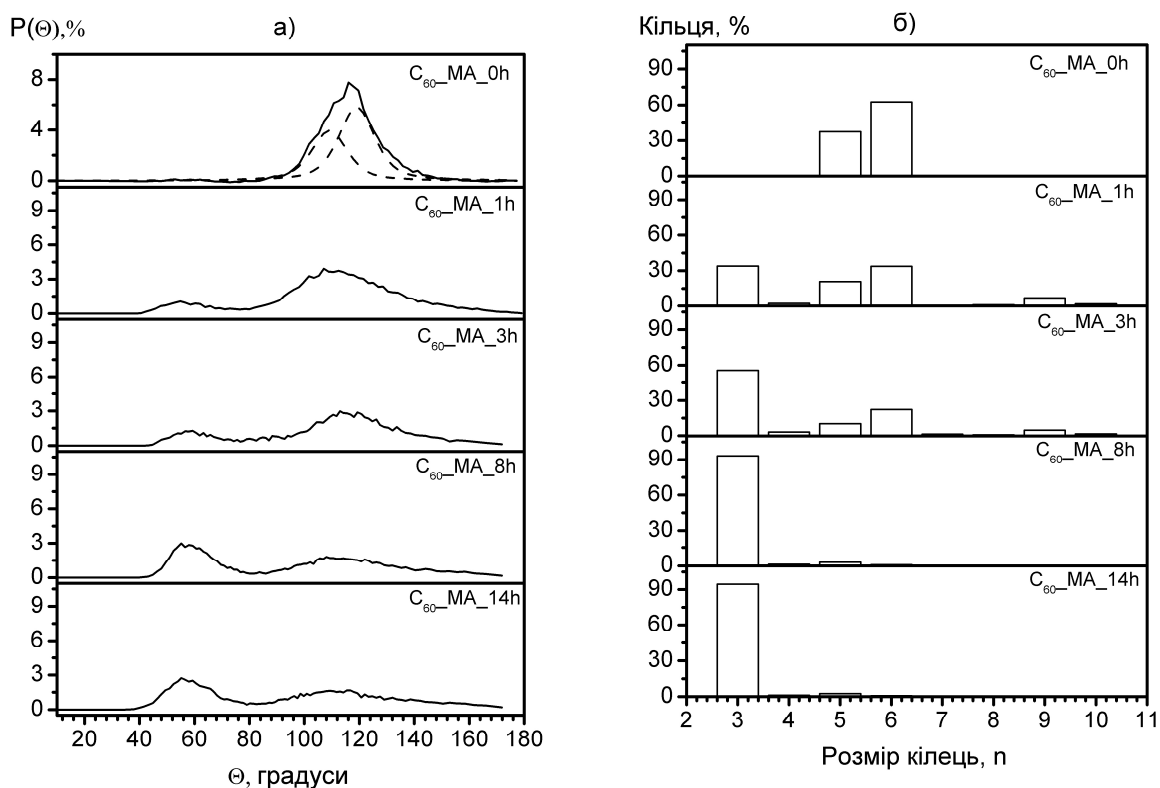


Рис. 2. Розподіли а – валентних кутів зв'язку та б – «кілець» за розмірами (n – кількість кутів) для згенерованих методом ОМК конфігурацій атомів вуглецю в фулеренах C_{60} в вихідному стані та після механоактиваційної обробки.

Використовуючи критерій Ш. Кінг, було побудовано розподіли атомарних «кілець», які характеризують молекулу C_{60} у вихідному стані, та проаналізовано динаміку їх змін після механоактиваційної обробки (рис. 2,б). З приведених результатів видно, що у структурі фулеренів у вихідному стані домінують 5- та 6-кутні «кілець», які утворюють молекулу C_{60} . Після 1 години МА на розподілі окрім 5- та 6-кутні «кілець» з'являються 3-кутні фрагменти. При 3 годинах розмелювання продовжує зростати кількість 3-кутних «кілець», а відсоток 5- і 6-кутних зменшується, тобто проходить взаємна заміна одних структурних одиниць на інші, що вказує на процес аморфізації, який проходить в фулеренах. На розподілах розрахованих для модельних конфігурацій фулеренів, підданих МА обробці протягом 8 та 14 годин, домінують 3-кутні «кілець», що свідчить про повну аморфізацію вихідних матеріалів.

Висновки

На основі експериментальних (радіального розподілу атомів) і розрахункових (обернений метод Монте-Карло) методів проведено реконструкцію структурного переходу фулеренів C_{60} з кристалічного стану в аморфний в процесі механоактиваційної обробки та визначено кількісні характеристики локального ближнього порядку в розташуванні атомів вуглецю.

Статистичний аналіз атомарних кілець при вивченні динаміки переходу фулеренів C_{60} з кристалічного стану в аморфний показав, що в вихідному стані атоми вуглецю

об'єднуються в 5- і 6-кутні полігони, які утворюють молекулу C_{60} . На початковій стадії механоактивації (1-3 години) молекула C_{60} частково розпадається на окремі атоми, які об'єднуються в 3-кутні «кільця» а частка 5- і 6-кутних зменшується. При більш тривалому часі механоактивації молекула C_{60} повністю розпадається на окремі атоми, які об'єднуються в межах довжини хімічного зв'язку в 3-кутні «кільця» (полігони), властиві вуглецевим матеріалами в аморфному стані.

Література

1. Tochil'nikov D. G. Influence of C_{60} -containing additives in lubricant oil on the optimization of wear processes in the boundary friction of metals / D. G. Tochil'nikov, B. M. Ginzburg // Technical Physics. – 1999. – Vol. 44. – Is. 6. – P. 700–703.
2. Ginzburg B. M. Effect of C_{60} fullerene, fullerene-containing soot, and other carbon materials on the sliding edge friction of metals / B. M. Ginzburg, M. V. Baidakova, O. F. Kireenko [et. al.] // Technical Physics. – 2000. – Vol. 45. – Is. 12. – P. 1595–1603.
3. Lad'yanov V. I. Deformation-induced changes in the structure of fullerenes $C_{60}/70$ during their mechanical activation / V. I. Lad'yanov, R. M. Nikonova, N. S. Larionova [et. al.] // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55. – Is. 6. – P. 1319–1324.
4. Глазков В. П. Нейтронодифракционные исследования механоактивированных фуллеренов / В. П. Глазков, С. С. Агафонов, И. Ф. Кокин [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8. – № 2. – С. 439–444.
5. Rud A. D. Synthesis of carbon nanomaterials using high-voltage electric discharge techniques / A. D. Rud, N. I. Kuskova, L. I. Ivaschuk, L. Z. Boguslavskii, A. E. Perekos // Nanomaterials / ed. by M. M. Rahman. // InTech. – Rijeka, 2011 – Chap. 5. – P. 99–116.
6. Алексеев А. Д. Атомная структура природных углей / А. Д. Алексеев, Г. М. Зелинская, А. Г. Ильинский [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 35–52.
7. RMC-Forum. – Access : <http://www.rmc-forum.org/Downloads>
8. Keen D. A. Reverse Monte Carlo modeling of crystalline disorder / D. A. Keen, M. G. Tucker, M. T. Dove // J Phys : Condens Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. S15–S22.
9. Mallegård A. Recent developments of the RMCPOW method for structural modeling / A. Mallegård, R. L. McGreevy // Chem. Phys. – 2000. – Vol. 261. – № 1–2. – P. 267–274.
10. Cheng Y. Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y. Q. Cheng // Progress in materials science. – 2011. – № 56. – P. 379–473.
11. Rud A. D. Quantitative analysis of the local atomic structure in disordered carbon / A. D. Rud, I. M. Kiryan // J Non-Cryst Solids. – 2014. – № 38. – P. 1–7.
12. Wang C.C. Short-to-medium range order of Al–Mg metallic glasses studied by molecular dynamics simulations / C. C. Wang, C. H. Wong // Journal of alloys and compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 10222–10229.
13. Roux S. Le ISAACS – interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems / S. Le Roux, V. Petkov // J. Appl. Cryst. – 2010. – № 43. – P. 181–185.

Аннотация. *А.Д. Рудь, И.М. Кирьян, Р.М. Никонова, В.И. Ладьянов, А.М. Лахник. Изучение структурного состояния фуллеренов C_{60} в процессе механоактивации обратным методом Монте-Карло. В работе исследованы структурные изменения, которые происходят в фуллеренах C_{60} при механоактивационной (МА) обработке. На основе модельных атомных конфигураций, реконструированных обратным методом Монте-Карло, установлены количественные характеристики ближнего и среднего атомного порядка, которые описывают*

структуру фуллерита C_{60} в исходном состоянии и после механоактивации. Показано, что после 14 часовой МА обработки в структуре полученного материала доминируют 3-угольные атомарные «кольца», наличие которых свидетельствует о полной аморфизации кристаллических фуллеренов. По результатам метода радиального распределения атомов установлено, что продукты механоактивации характеризуются графитоподобным типом ближнего атомного порядка.

Ключевые слова: фуллерены C_{60} , средний атомный порядок, механоактивационная обработка, обратный метод Монте-Карло.

Summary. *A.D. Rud, I.M. Kirian, R. M. Nikonova, V. I. Lad'yanov, A.M. Lakhnik. The study of structural state of fullerenes C_{60} in the process of ball-milling treatment by reverse Monte-Carlo method. The structural changes that occur in fullerenes C_{60} at mechanical activation processing are studied. Based on model atomic configurations obtained by reverse Monte Carlo method, the quantitative characteristics describing the structure of fullerite C_{60} in the initial state and after ball-milling are established.*

The bond angles distributions for the reconstructed atomic configurations in fullerenes C_{60} in the initial state and ball-milled ones were calculated. It was shown that it is characterized for the pristine fullerenes C_{60} by a broad maximum, which decomposes into two components with the positions of ~ 110 and $\sim 117^\circ$. It stays in place after ball-milling treatment for 1 hour, but a low intensive broad asymmetric maximum with position of $\sim 60^\circ$ appears, what indicates displacements of carbon atoms from equilibrium positions in the structure of molecules C_{60} . Further increase of milling time results in disappearance of maxima characteristic of structure of the molecule. The distribution takes the form typical for carbon materials in the amorphous state.

Statistical analysis of atomic rings in the structure of ball-milled fullerenes was performed using S. King criterion. The pristine molecule of C_{60} is characterized by 5- and 6-fold rings. At the initial stage of ball-milling treatment (1-3 hours) the molecules partially decomposes into individual atoms, what results in appear of essential amount of 3-fold rings with simultaneous decrease of the percentage of 5- and 6-fold ones. After 14 hours of the processing, 3-fold rings are dominated in the carbon material produced, what indicates full amorphization of fullerenes C_{60} . Using the method of radial distribution function, it is found that amorphous carbon possesses graphite-like type of short-range order.

Keywords: fullerenes C_{60} , medium-range order, ball-milling treatment, reverse Monte-Carlo.