**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ АРГОНА ЭНЕРГИЕЙ ДО 100 ЭВ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

**А. И. Махмутов, В. С. Желтухин**

КНИТУ, Российская Федерация, 420015, Казань, ул. Карла Маркса 68,

В данной работе исследована компьютерная модель бомбардировки поверхности полиэтилена ионом Ar+. Моделирование данных с привлечением компьютерного метода и физико-химических расчетов позволили установить,что ион аргона влияет на 1-2 молекулярных цепочки водной плоскости, затрагивая в них по 3-4 ковалентных связей (C-C),в результате чего происходит разрушение межатомных связей в цепочках (C-H и C-C). В результате работы сделаны выводы об аналогичном влиянии ВЧ плазмы пониженного давления на поверхность других синтетических полимеров.

В основу модели был взят полиэтилен, который на практике получают полимеризацией этилена[1]. Молекуле полиэтилена присуща симметрия в расположении атомов. Основу молекулярной цепи составляют атомы углерода, расположенные в вершинах зигзага. Угол между соседними звеньями зигзага составляет 109˚28'. Расстояние между соседними атомами углерода в цепи равно 1,54 Ǻ, расстояние между атомами, лежащими в вершинах зигзага (период идентичности), составляет 2,54 Ǻ. Каждый атом углерода соединен с двумя атомами водорода, расположенными по разные стороны от плоскости зигзага под углом 120  относительно связи С-С. Атомы водорода находятся на расстоянии 1,09 Ǻ от атома углерода. Поперечный размер молекулы полиэтилена составляет 4,46 Ǻ, «толщина» молекулы 2,12 Ǻ. Молекулярные цепи связаны между собой посредством одинарных (C-C) или двойных (C=C) связей. Длина одинарной связи (C-C) составляет 1,54 Ǻ, длина двойной связи - 1,34 Ǻ. За межмолекулярное расстояние обычно принимается длина одинарной связи (C-C).[1] Волокна полиэтилена состоят из 210-240 филаментов (нитей) диаметром от 17 до 22 мкм, что на 4 порядка больше поперечного размера молекулы. Поэтому будем считать, что филамент СВМПЭ волокна представляет собой многослойную конструкцию. [2]

При построении математической модели приняты следующие предположения:

* Взаимодействующие частицы (Ar+, атомы углерода и водорода) рассматриваются как шары известного радиуса. Атомы водорода и углерода располагаются в узлах решетки в соответствии с молекулярной структурой полиэтилена.
* Молекулярные цепочки располагаются в нескольких параллельных плоскостях.

Математическая модель взаимодействия плазменного иона с образцом полиэтилена в простейшем случае описывается системой уравнений движения каждой из взаимодействующих частиц:

|  |  |
| --- | --- |
| $$\frac{dv\_{i}}{dt}=-\frac{ \sum\_{j\ne i}^{}F\_{ij}}{m\_{i}},$$$v\_{1}\left(0\right)=\sqrt{\frac{2W\_{i}}{m\_{Ar}}}$,$ v\_{i}\left(0\right)=0, i=1,…,N$ | ( |
| $$\frac{dr\_{i}}{dt}=v\_{i}, r\_{i}\left(0\right)=r\_{i0}, i=1,…,N+1$$ | ( |
| $$F\_{ij}=-grad\left(U\_{ij}\right)$$ | ( |

где $v\_{i}=\left(v\_{xi}, v\_{yi}, v\_{zi}, \right)$, $r\_{i}=\left(x\_{i}, y\_{i}, z\_{i}\right)$ - вектор скорости и радиус-вектор *i*-й частицы (атома или иона) соответственно, $r\_{i0}=\left(x\_{i}^{0}, y\_{i}^{0}, z\_{i}^{0}\right)$ - координаты начального положения частиц, $F\_{ij}$ - сила, действующая на *i*-ую частицу со стороны *j*-й частицы, $m\_{i}$ - масса *i*-й частицы, *t* – время, *N* – количество атомов в системе. Частица с индексом *N+1* соответствует налетающему иону. Силы взаимодействия атомов внутри полиэтилена $F\_{ij}$ рассчитываются с помощью потенциала Морзе:

|  |  |
| --- | --- |
| $$U\_{ij}^{Morse}\left(r\right)=ε\left(e^{-2α\left(r-σ\right)}-2e^{-α\left(r-σ\right)}\right)$$ |  |

где *r* — расстояние между центрами частиц, ε -можно ассоциировать с энергией связи, *α* - равновесное межатомное расстояние. Силы взаимодействия между атомом аргона и атомами водорода и углерода рассчитываются помощью потенциала Леннарда-Джонса[3]:

|  |  |
| --- | --- |
| $$U\_{ij}^{Len Jones}=4ε\_{ij}\left[\left(\frac{σ\_{ij}}{ρ\_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{σ\_{ij}}{ρ\_{ij}}\right)^{6}\right]$$ | ( |
| $$ρ\_{ij}=\sqrt{(x\_{i}-x\_{j})^{2}+(y\_{i}-y\_{j})^{2}+(z\_{i}-z\_{j})^{2}}$$ | ( |

где $ε\_{ij}=\left\{ε\_{Ar-H},ε\_{Ar-C}\right\}$ - глубина потенциальной ямы для взаимодействия соответствующих атомных пар, $σ\_{ij}=\left\{σ\_{Ar-C}|σ\_{Ar-H}\right\}$ - расстояние, на котором энергия взаимодействия атомов становится равной нулю. Для решения уравнений был использован метод Эйлера[4].

В связи с малыми размерами взаимодействующих объектов (~10-10 м) и большими скоростями (скорость иона Ar+ при энергии 100 эВ составляет ≈7∙105 м/с численное интегрирование системы уравнений проводилось с маленьким шагом по времени, *δt* = 10-18 c. При проведении расчетов рассмотрена элементарная ячейка размером 20 x 40 x 27 нм, содержащая 2430 атомов углерода и водорода. Результаты расчетов показали, что при столкновении с полиэтиленом ион Ar+ или быстрый атом Ar воздействует на 1-2 молекулярных цепочки водной плоскости, затрагивая в них по 3-4 ковалентных связей (C-C). Энергия ковалентной связи (C-C) равна 3,57 эВ, (C-H) – 4,37 эВ. Поэтому при воздействии иона Ar+ на молекулу полиэтилена более вероятно разрушение связей (C-C) и еще более слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей. Суммарная энергия ковалентных связей (C-C), на которые воздействует ион Ar+  в одном молекулярном слое при перпендикулярном падении на него, составляет 10,71-14,28 эВ.

Задавая в программе начальную скорость, мы получаем следующую картину:



Рис. 1. Ион аргона на подлете (изображен красным цветом) к полиэтилену (углерод изображен серым, водород - белым) и кластер полиэтилена после бомбардировки ионом аргона.

Таким образом, общей энергии иона аргона (кинетическая 70-90 эВ и потенциальная 15,76 эВ) достаточно, чтобы разрушить межатомные (ковалентные) связи в молекулярных цепочках, расположенных в 6-10 атомных слоях кристаллического участка полиэтилена. Часть энергии расходуется на разрушение межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) связей, возбуждение колебательных (локальный нагрев) и вращательных степеней свободы (конформация), а также на ионизацию звеньев молекул и молекулярных остатков.

Исходная молекулярная модель была получена в программном продукте MATLAB. Была разработана программа для рассчета положения атомов в пространстве и построения молекулярной модели в начальный момент времени. В качестве параметров программа принимает количество слоев полиэтилена покоординатам x, y и z. Затем было смоделировано движение и столкновение атома аргона с полиэтиленом: полученный ранее файл “.xyz” с начальным положением молекулы и иона рассчитывает координаты элементов в каждый момент времени. В каждый i-ый момент времени координаты выгружаются в отдельный файл. Впоследствии динамику столкновения можно посмотреть посредством программы Abalone.

**Литература**

[1] *Желтухин В.С..* Физическая модель воздействия ВЧ плазмы пониженного давления на полиэтилен. / Е.А.Сергеева, В.С.Желтухин, И.Ш.Абдуллин// Вестн. Казан.гос. технол. ун-та. — 2010. — № 7. — С. 113-116.

[2] Гейлорд Н., Марк Г. Ф., Линейные стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962; Хаггинс М. Л. [и др.]

[3] *Сергеева Е.А.* Регулирование свойств синтетических волокон, нитей, тканей и композиционных материалов на их основе с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы: дис. канд. тех. наук: 05.19.01: защищена 28.31.10: - Казань, 2010.

[4] *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. / Илья Каплан— М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. - 312 с.

[5] *Эйлер Л.* Интегральное исчисление: в 3 т. / Леонард Эйлер. - М.: ГИТТЛ, 1956. Т. 1: Интегральное исчисление. – 415 с.