

УДК 538.975

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВДОЛЬ ТРАЕКТОРИЙ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

© 2025 г. П. А. Бабаев^{а,*}, Р. А. Воронков^а, А. Е. Волков^{а,б}

^аФизический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: babaevpa@lebedev.ru

Поступила в редакцию 21.11.2024 г.

После доработки 20.12.2024 г.

Принята к публикации 20.12.2024 г.

Представлены результаты моделирования образования на атомарном уровне повреждений вдоль всей траектории быстрых тяжелых ионов, тормозящих в режиме электронных потерь энергии в полиэтилене. Аналитические модели могли бы значительно улучшить понимание формирования треков в полимерах, но имеют своим главным недостатком низкий уровень детализации. В настоящей работе эта проблема решена с использованием мультимасштабной гибридной численной модели: методом Монте-Карло с помощью программы TREKIS описано возбуждение электронной системы материала; молекулярно-динамическое моделирование отклика атомной системы на внесенное налетающим ионом возмущение, реализованное в программе LAMMPS, позволило отслеживать повреждение вплоть до времен полного остывания трека. Детальное описание кинетики взаимодействующих электронной и атомной систем материала позволило продемонстрировать пространственное разделение положений максимумов повреждений и максимумов выделения энергии на траектории иона в полиэтилене на, по меньшей мере, 10 мкм. Различия обусловлены зависимостью начальных спектров электронов, генерируемых вблизи траектории иона, от энергии иона. Продemonстрированные эффекты должны проявляться в любых полимерах и могут иметь решающее значение для эффективной работы облучаемых быстрыми тяжелыми ионами устройств и детекторов, содержащих тонкие полимерные пленки.

Ключевые слова: быстрые тяжелые ионы, полимеры, полиэтилен, метод Монте-Карло, TREKIS-3, молекулярная динамика, реактивные силовые поля, LAMMPS, AIREBO-M.

DOI: 10.31857/S1028096025040081, **EDN:** FCAVCS

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры чувствительны к облучению заряженными частицами. Это свойство делает их перспективными материалами как для детекторов частиц, так и для создания фильтров и мембран [1]. Так, например, облучение быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) с энергией $E_{\text{ион}} = 1\text{--}10$ МэВ/нуклон, массой $M_{\text{ион}} > 10$ а. е. м., тормозящими в режиме электронных потерь энергии ($dE/dx > 5$ кэВ/нм), позволяет создавать мембраны с однородным распределением пор длиной порядка 10–100 мкм и 1–10 нм в диаметре [2, 3]. Благодаря своей чувствительности к облучению, надежности, гибкости и эффективности в крупномасштабном производстве свойства облученных быстрыми тяжелыми ионами полимерных материалов активно изучают [4–9].

Несмотря на технологический интерес, работы по моделированию взаимодействия полимерных материалов с заряженными частицами на атомарном уровне начали появляться сравнительно недавно [10–12]. Основной проблемой предлагаемых моделей является определение физически обоснованных начальных условий моделирования, поскольку из-за экстремальных пространственно-временных параметров возбуждения становятся малоприменимы модели, основанные на электрон-фононном взаимодействии и локальном равновесии [3]. Кроме того, для молекулярно-динамических расчетов необходимы межатомные силовые поля, способные описывать полимеры при экстремальных возбуждениях, в том числе не только разрыв, но и образование химических связей в них [3, 11, 12].

В настоящей работе на примере полиэтилена на атомарном уровне моделировали формирование повреждения в окрестности траекторий быстрых тяжелых ионов.

МОДЕЛЬ

Для моделирования повреждений использовали разработанную ранее мультимасштабную модель, описывающую все стадии эволюции трека быстрых тяжелых ионов, вплоть до его полной релаксации в мишени [3]. Расчет методом Монте-Карло использован для моделирования первичных процессов, связанных с возбуждением электронной подсистемы мишени (пролет быстрых тяжелых ионов; каскады электронов и электронных дырок; передача энергии из электронной в атомную систему образца) вплоть до характерного времени остывания электронной подсистемы — 100 фс после пролета иона. Последующее остывание атомной подсистемы описано в рамках молекулярно-динамического (МД) расчета.

Далее следует краткое описание обоих модулей. Подробное описание модели изложено в работах [3, 13, 14].

Моделирование электронной и ионной подсистемы методом Монте-Карло

Моделирование методом Монте-Карло (МК) с помощью программы TREKIS-3 [13, 14] использовано для описания ионизации и возбуждения электронов и образования дырок вдоль траектории быстрых тяжелых ионов, оже-распада дырок на глубоких электронных оболочках, радиационного распада дырок, перемещений образовавшихся электронов, дырок и фотонов, вторичной ионизации и развития каскадов электронных столкновений, передачи энергии в решетку мишени рассеивающимися электронами и электронными дырками.

Длины пробега, каналы рассеяния и потери энергии заряженными частицами в настоящей работе определены дифференциальными сечениями рассеяния частиц, основанными на формализме динамического структурного фактора (ДСФ) [13]. Такие сечения учитывают коллективный отклик системы на вносимое возбуждение в рамках первого борновского приближения [15]. Флуктуационно-диссипационная теорема связывает эти сечения рассеяния на электронной (неупругое рассеяние) и атомной (упругое рассеяние) подсистемах мишени через мнимую часть обратной комплексной диэлектрической функции (функции энергетических потерь, ФЭП) [13]:

$$\begin{aligned} d^2\sigma/[d(h\omega)d(hq)] = \\ = 2Z_{\text{eff}}^2(v)e^2/(n_{\text{sc}}h^3\pi v^2q)\text{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)], \end{aligned} \quad (1)$$

$$Z_{\text{eff}} = Z_{\text{ion}}\{1 - \exp[-vZ_{\text{ion}}^{-2/3}/v_0]\}, \quad (2)$$

где v — скорость рассеивающейся частицы; h — постоянная Планка; hq и $h\omega$ — переданные импульс и энергия соответственно; n_{sc} — концентрация центров рассеяния в мишени; $Z_{\text{eff}}(v)$ — эффективный заряд налетающей частицы [13]; Z_{ion} — зарядовое число налетающего иона; e — заряд электрона; $v_0 = Ac$, $A = 1/125$ и c — скорость света в вакууме. Для электронов и дырок в валентной зоне принимается $Z_{\text{eff}} = 1$.

Аналитический вид функции потерь восстанавливают из данных оптических экспериментов [16, 17] по алгоритму описанному в [18] и представляет собой сумму осцилляторов Друде–Лоренца:

$$\begin{aligned} \text{Im}(-1/\epsilon(q, \omega)) = \sum_i \{ (A_i \gamma_i h\omega) / [(\hbar^2 \omega^2 - \\ - \{E_{0i} + \hbar^2 q^2 / (2M)\}^2 + (\gamma_i h\omega)^2] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где A_i , E_{0i} , γ_i — уточняемые коэффициенты; M — эффективная масса центра рассеяния (масса электрона в случае ионизационного события и средняя масса атомов мишени в случае упругого рассеяния). Достоверность восстановленной функции энергетических потерь можно проверить с помощью правил сумм [19], а также сравнением рассчитанных длин пробегов ионов и электронов и их неупругих потерь энергии с базами данных NIST и SRIM [20–22]. Технические детали и восстановленная функция энергетических потерь полиэтилена представлены в работе [13].

Расчет методом Монте-Карло проводили для процессов, происходящих в течение 100 фс после пролета иона, что соответствует характерному времени остывания электронной подсистемы мишени [13, 14]. Определяли начальные условия для последующего молекулярно-динамического моделирования отклика атомной подсистемы: плотность энергии, переданной в решетку в результате рассеяния электронов и дырок в валентной зоне, и потенциальную энергию электрон-дырочных пар, ответственную за атермическое ускорение атомов, согласно работе [23].

Молекулярно-динамическое моделирование реакции атомной подсистемы материала на вносимое возбуждение

Для описания реакции атомной подсистемы после передачи энергии от электронной подсистемы использовали молекулярно-динамическое

моделирование. Модель ячейки до начала взаимодействия, состоящая из 9338 атомов, получена с помощью программы CHARMM-GUI [24]. Алгоритм “21 шаг” [25] постепенного нагрева до 2000 К и сжатия до 50000 атмосфер с последующей релаксацией до комнатной температуры и атмосферного давления применяли для приведения этой ячейки к устойчивому состоянию. Моделируемый образец был получен пятикратной трансляцией ячейки размером $4.5 \times 4.5 \times 4.5$ нм по двум направлениям. Итоговая плотность образца размером $22.5 \times 22.5 \times 4.5$ нм, состоящей из 233 450 атомов, составила приблизительно 0.82 г/см^3 , что примерно соответствует оценкам плотности аморфного полиэтилена (0.85 г/см^3) [26].

Полученные из расчета методом Монте-Карло радиальные распределения переданной атомам энергии переводили в скорости атомов в цилиндрических слоях с радиальным шагом 1 Å. Внутри цилиндрических слоев предполагали гауссово распределение кинетической энергий атомов и однородное распределение направлений скоростей.

Моделирование релаксации образца после выделения энергии в атомную подсистему проводили в рамках ансамбля $N-V-E$ (постоянные число частиц N , объем V и энергия E). На границах ячейки действовал термостат Берендсена с параметром температурного демпфирования 50 фс [27].

Для моделирования использовался пакет программ LAMMPS для молекулярно-динамических расчетов [28]. Межатомное взаимодействие

описывали с помощью модели силового поля AIREBO-M [29], изначально созданной для моделирования ударных воздействий на образец и позволяющей воспроизводить разрывы и образование химических связей, что дало возможность реалистично описать происходящие нарушения структуры в ячейке полиэтилена.

Расчеты были выполнены для нескольких соседних сечений траектории быстрого тяжелого иона. При расчетах моделировали процессы, происходившие в течение первых 250 пс после пролета иона, поскольку дальнейшее остывание мишени в области трека не приводило к образованию новых устойчивых химических связей и фрагментов. Непрерывный профиль повреждения был получен интерполяцией повреждения между этими точно рассчитанными сечениями на весь трек. Визуализация данных сделана при помощи программы Ovito [30].

Результаты моделирования

Выделение энергии в области трека от быстрого тяжелого иона в полиэтилене различается при двух значениях энергии ионов, при которых потери энергии одинаковы (рис. 1), что является проявлением хорошо известного эффекта скорости в треках быстрых тяжелых ионов. Действительно, рассчитанное с помощью TREKIS-3 радиальное распределение плотности энергии, выделенной в атомную подсистему полиэтилена в коаксиальных цилиндрических слоях, имеет вид спадающих кривых (рис. 2). На графиках видно, что кривая, соответствующая энергии брэгговского резонанса, соответствует максимальной

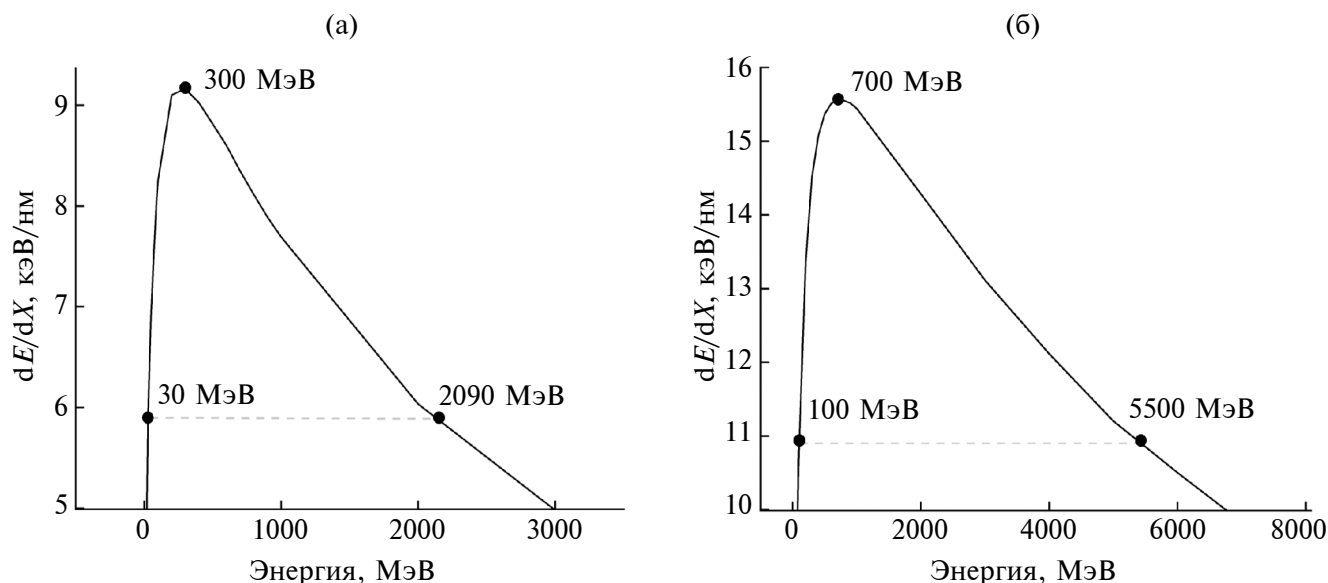


Рис. 1. Кривые потерь энергии иона ксенона (а) и урана (б) в мишени из полиэтилена.

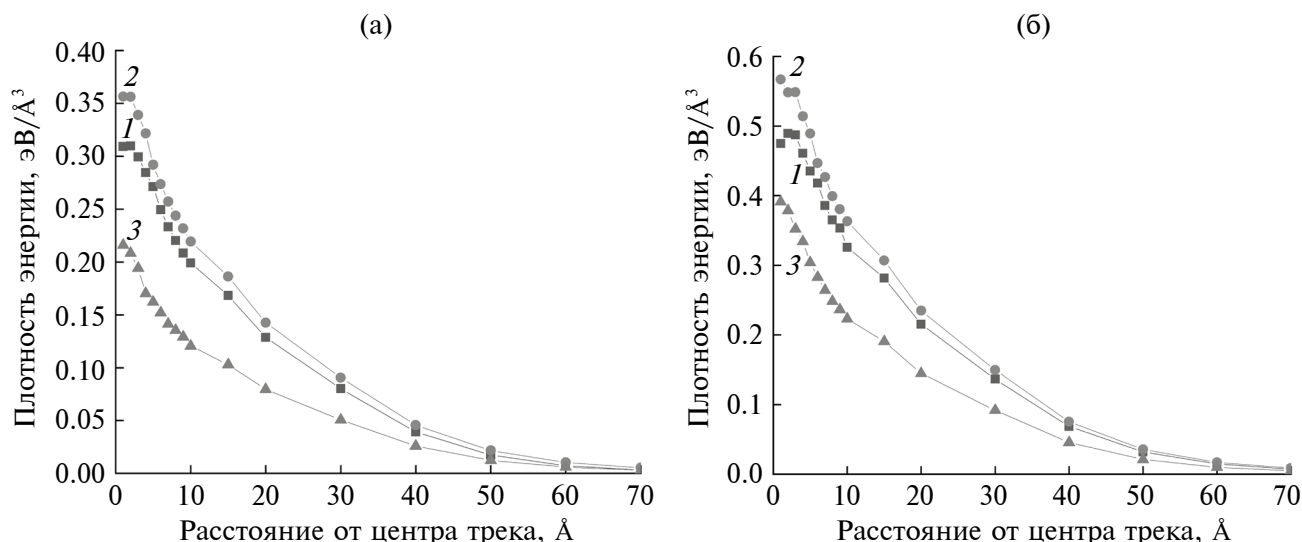


Рис. 2. Радиальное распределение плотности энергии, выделенной в атомную подсистему мишени за 100 фс пролета иона ксенона (а) с энергией 30 (1), 300 (2, соответствует брэгговскому резонансу в полиэтилене) и 2090 МэВ (3); иона урана (б) с энергией 100 (1), 700 (2, брэгговский пик) и 5500 МэВ (3).

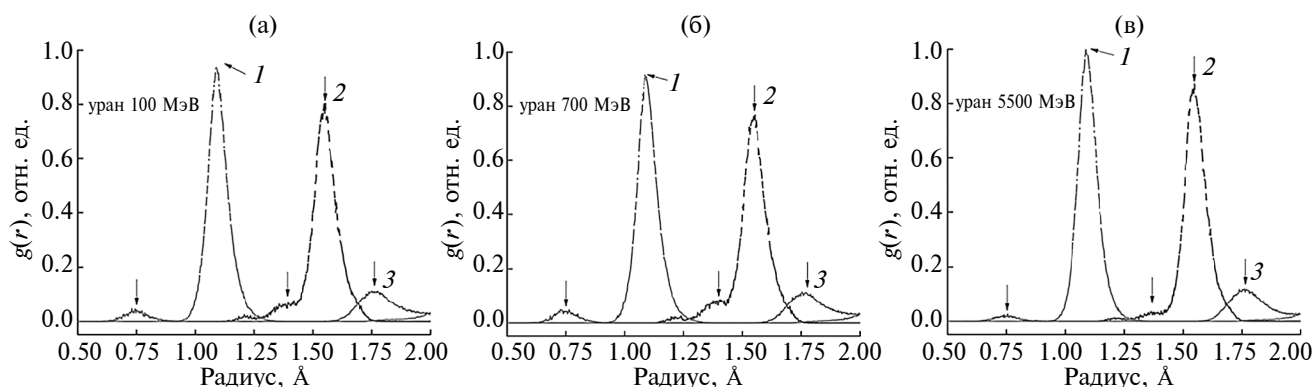


Рис. 3. Парные корреляционные функции, соответствующие связям углерод–водород (1, C–H), углерод–углерод (2, C–C), водород–водород (3, H–H) при пролете урана с энергией 100 (а); 700 (б); 5500 МэВ (в) сквозь полиэтиленовую мишень.

передаче энергии для всех значений радиусов. Тем не менее кривые для ионов с одинаковыми потерями энергии отличаются по переданной в атомную подсистему энергии. Энергетические спектры электронов и электронных дырок и их распределение в пространстве имеют ключевое значение для эффекта скорости. Более быстрый ион создает большее количество высокоэнергетических электронов, которые удаляются от центра трека на большее расстояние и вносят меньший вклад в повреждение центральной области трека. Графики также показывают, что более тяжелый ион урана наносит большее повреждение, чем более легкий ион ксенона.

Изменение парной корреляционной функции атомов можно использовать для фиксации

повреждений в моделируемой области (рис. 3). Уменьшение пиков означает уменьшение количества характерных для полимера связей. Характерное значение длины связи C–C в полиэтилене составляет приблизительно 1.53 Å; длины связи C–H — приблизительно 1.09 Å. Обрыв связи засчитывался, если атомы разошлись друг от друга на расстояние не менее 2 Å, что обуславливает обрезку графика по радиусу на этом расстоянии. На рис. 2 видно сильное уменьшение высот основных пиков (1–3) для ионов с энергией меньше энергии брэгговского резонанса (100 МэВ), наиболее сильное уменьшение для ионов с энергией, равной энергии брэгговского пика (700 МэВ), и наименьшее снижение — для ионов с энергией, сильно превышающей

энергию брэгговского пика (5500 МэВ). Таким образом, максимумы, соответствующие связям С–С и С–Н, качественно подтверждают вывод об эффекте скорости в нашей модели. Поскольку водород в треке иона склонен к отрыву от “родительского” углерода и нахождению в свободном состоянии, это также отражается на графике: возникновение максимума примерно на 0.75 Å от центра трека говорит о наличии молекулярного водорода в треке. Высота этого пика в зависимости от энергии быстрого тяжелого иона также подтверждает наличие эффекта скорости: наибольшее количество молекулярного водорода возникает при энергии иона, равной энергии брэгговского резонанса, чуть меньше — с меньшей энергией и минимально — с большей.

При большой выделяемой энергии эффект повреждения в области моделирования сильно

заметен. На рис. 4 показана поврежденная область после моделирования пролета иона урана с энергией меньше, больше и равной энергии брэгговского резонанса. Видно, что повреждение мишени проявляется в согласии с выделенной плотностью энергии и соответствует эффекту скорости. Как и следует ожидать, при увеличении энергии иона мишень повреждается сильнее и, соответственно, имеет в составе материала больше атомов углерода с оборванными связями. Повреждение спадает после превышения энергии иона значения энергии брэгговского пика.

Моделирование показывает, что положение на траектории ионов максимума выделенной в решетку мишени энергии не совпадает с положением максимума формируемых повреждений (рис. 5). В настоящей работе повреждение определяли как плотность атомов углерода, имеющих менее 4 свя-

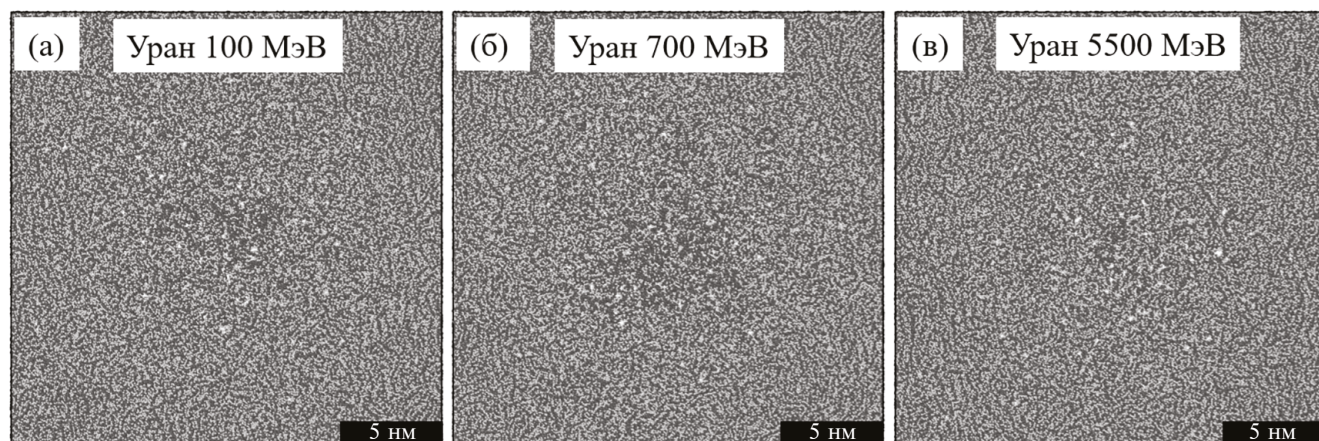


Рис. 4. Вид на поврежденную ячейку со стороны налетающего иона урана с энергией 100 (а); 700 (б); 5500 МэВ (в). Визуализация сделана в программе Ovito.

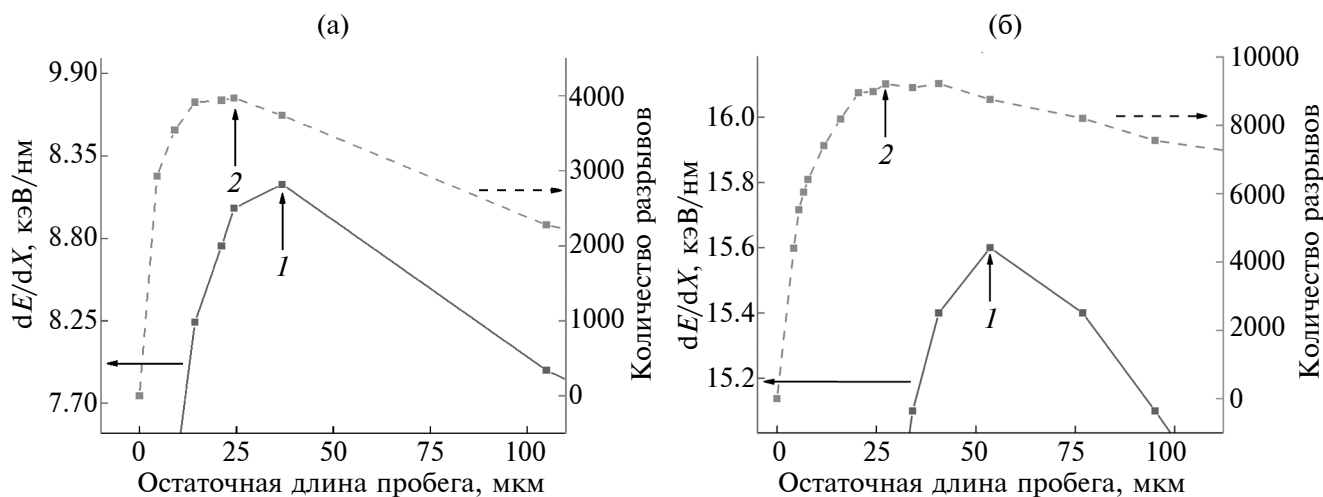


Рис. 5. Зависимости линейных потерь энергии и числа атомов углерода с пониженным количеством связей от пройденного ионом ксенона (а) и урана (б) расстояния в полиэтилене. Стрелкой показаны: максимальное выделение энергии (1); максимальное количество разрывов (2).

зей с соседними атомами. Согласно расчетам, такое повреждение находится на 13 нм дальше от поверхности мишени, чем положение брэгговского пика, в случае облучения ураном и на 10 нм дальше в случае облучения ксеноном. Этот результат согласуется с результатами, полученными ранее для неорганических диэлектриков [31, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы повреждения, создаваемые быстрыми тяжелыми ионами, проходящими сквозь полиэтиленовую мишень в режиме электронных потерь энергии. Расчет методом Монте-Карло позволил показать наличие эффекта скорости в материале: различие в плотности выделенной в решетку мишени энергии для ионов, имеющих различные энергии по отношению к энергии брэгговского резонанса, но при которых потери энергии одинаковы. На примере различий в парной корреляционной функции атомов проиллюстрировало повреждение образца при разных значениях энергии ионов. Показано различие в положениях на траектории иона областей максимального повреждения материала и максимального выделения энергии ионом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была проведена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao S., Zhang G., Shen W., Wang X., Liu F. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 13. P. 131102. <https://www.doi.org/10.1063/5.0015975>
2. Komarov F.F. // Physics-Uspekhi. 2017. V. 60. № 5. P. 435. <https://www.doi.org/10.3367/ufne.2016.10.038012>
3. Medvedev N., Volkov A.E., Rymzhanov R., Akhmetov F., Gorbunov S., Voronkov R., Babaev P. // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. № 10. P. 8979. <https://www.doi.org/10.1063/5.0128774>
4. Liu F., Wang M., Wang X., Wang P. // Nanotechnology. 2018. V. 30. № 5. P. 052001. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aaed6d>
5. Apel P. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 159. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.009>
6. Fink D. // Springer Science & Business Media. 2004. V.63.
7. Husaini S., Zaidi J., Malik F., Arif M. // Radiat. Meas. 2008. V. 4. P. S607. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.03.070>
8. Tuleushev A., Harrison F., Kozlovskiy A., Zdorovets M. // Polymers. 2023. V.15 №20. P. 4050. <https://doi.org/10.3390/polym15204050>
9. Balanzat E., Betz N., Bouffard S. // Nucl Instrum Methods Phys Res B. 1995. V. 105. P.46. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00521-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00521-8)
10. Shen W., Wang X., Zhang G., Kluth P., Wang Y., Liu F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2023. V. 535. P. 102. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2022.11.021>
11. Kański M., Dawid M., Postawa Z., Ashraf M.C., van Duin A.C.T., Garrison B.J. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. Iss. 2. P. 359. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b03155>
12. Kański M., Hrabar S., van Duin A.C.T., Postawa Z. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. Iss. 2. P. 628. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03867>
13. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. № 35. P. 355303. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/48/35/355303>
14. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 388. P. 41. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.11.002>
15. Van Hove L. // Phys. Rev. 1954. V. 95. № 1. P. 249. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.95.249>
16. Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. Academic press, 1997. 2008 p.
17. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. // Atomic data and nuclear data tables. 1993. V. 54. № 2. P. 181. <https://www.doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>
18. Ritchie R.H., Howie A. // Philos. Mag. 1977. V. 36. № 2. P. 463. <https://www.doi.org/10.1080/14786437708244948>
19. Adachi S. The Handbook on Optical Constants of Semiconductors: In Tables and Figures. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2012. 632 p.
20. Powell C.J., Jablonski A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 19. <https://www.doi.org/10.1063/1.556035>
21. Jablonski A., Powell C.J. // J. Electron Spectros Relat. Phenomena. 2015. V. 199. P. 27. <https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.12.011>
22. Ziegler J.P., Biersack U., Littmark J.F. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
23. Medvedev N., Babaev P., Chalupský J., Juha L., Volkov A.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 30. P. 16193. <https://www.doi.org/10.1039/D1CP02199K>
24. Jo S., Kim T., Iyer V.G., Im W. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. № 11. P. 1859. <https://www.doi.org/10.1002/jcc.20945>

25. *Abbott L.J., Hart K.E., Colina C.M.* // *Theor. Chem. Acc.* 2013. V. 132. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1007/s00214-013-1334-z>
26. *Shirazi M.M.H., Khajouei-Nezhad M., Zebarjad S.M., Ebrahimi R.* // *Polym. Bull.* 2020. V. 77. P. 1681.
<https://www.doi.org/10.1007/s00289-019-02827-7>
27. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
<https://www.doi.org/10.1063/1.448118>
28. *Plimpton S.* // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. № 1. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
29. *O'Connor T.C., Andzelm J., Robbins M.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. № 2. P. 024903.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4905549>
30. *Stukowski A.* // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009. V. 18. № 1. P. 015012.
<https://www.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
31. *Rymzhanov R.A., Gorbunov S.A., Medvedev N., Volkov A.E.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2019. V. 440. P. 25.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.034>
32. *Rymzhanov, R.A., Medvedev, N., Volkov, A.E.* // *J. Mater Sci.* 2023. V. 58. P. 14072.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-023-08898-2>

Modeling of Damage along the Tracks of Swift Heavy Ions in Polyethylene

P. A. Babaev^{1,*}, R. A. Voronkov¹, A. E. Volkov^{1,2}

¹*P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, 119991 Russia*

²*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: babaevpa@lebedev.ru

The results of atomic-level modeling of damage formation along the whole trajectory of swift heavy ions, stopping in the electronic energy loss mode in polyethylene are presented. Theoretical models could significantly improve the understanding of track formation in polymers, but their main disadvantage is an insufficient level of detail. In this paper, this problem is solved by using a multiscale hybrid approach: the Monte-Carlo TREKIS program describes the excitation of an electronic system of a target; the reactive molecular dynamics of the response of an atomic system to an ion-induced perturbation within the framework of the LAMMPS program allows to trace the damage up to the time of complete cooling of the track. Detailed tracing of the coupled electronic and atomic kinetics has shown that the damage maxima are spatially separated by at least 10 micrometers from the maxima of energy released by the ions. The differences occur due to the dependence of the initial spectra of electrons generated near the ion trajectory on the ion energy. The effects demonstrated should be the same for all polymers and may be critical for the effective operation of devices and detectors containing thin polymer films irradiated with swift heavy ions.

Keywords: swift heavy ions, polymers, polyethylene, Monte-Carlo method, TREKIS-3, molecular dynamics, LAMMPS, reactive force fields, AIREBO-M.