

УДК 691.335-022.532, 004.942

**КОРОЛЕВ Евгений Валерьевич**, д-р техн. наук, проф., директор научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Московский государственный строительный университет; Ярославское ш., 26, г. Москва, Российская Федерация, 129337, korolev@nocnt.ru;

**СМИРНОВ Владимир Алексеевич**, канд. техн. наук, доц., ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Московский государственный строительный университет; Ярославское ш., 26, г. Москва, Российская Федерация, 129337, smirnov@nocnt.ru;

**ЕВСТИГНЕЕВ Александр Викторович**, аспирант, Московский государственный строительный университет; Ярославское ш., 26, г. Москва, Российская Федерация, 129337, aspirant@nocnt.ru

---

## НАНОСТРУКТУРА МАТРИЦ СЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ: МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДЫ, ИНСТРУМЕНТАРИЙ<sup>1</sup>

---

Экономическая целесообразность применения строительных материалов с серными или серосодержащими матрицами обусловлена комплексом их эксплуатационных свойств, а также доступностью и низкой стоимостью технической серы; дополнительным эффектом применения серы в качестве вяжущего вещества является возможное снижение нагрузки на окружающую среду. Разработка строительного композита должна предваряться детальным исследованием надмолекулярной структуры вяжущего. Базой успешного применения системных методологий в нанотехнологии строительного материаловедения является определение типа доминирующего взаимодействия или класса физико-химических эффектов, оказывающих существенное влияние на структурообразование и в конечном итоге определяющих множество эффективных на данном структурном уровне теоретических и экспериментальных методов исследования. Методология исследования определяется потребностями практики, и, наряду с этим, зависит от предельно допустимых затрат времени и материальных ресурсов, требований в отношении точности и воспроизводимости результатов, необходимости получения новых теоретико-эмпирических сведений с высоким прогностическим потенциалом. Дополнительную сложность в реальном исследовании вносит наличие большого числа способов кросс-верификации результатов, полученных с использованием различных методов. На предварительной стадии теоретико-эксперимен-

---

<sup>1</sup> Работа подготовлена при поддержке Министерства образования и науки РФ, задание 2014/107, проект 2951 «Структурообразование серных композитных материалов: феноменологические и квантовомеханические модели».

тальных исследований структуры и свойств наномодифицированных серных строительных композитов основным методом эмпирического исследования структуры на атомно-молекулярном уровне являлась спектроскопия комбинационного рассеяния; в качестве методов, результаты которых допускают кросс-верификацию, использованы методы квантовой химии и молекулярной динамики. Выполнен сравнительный анализ спектров технической серы и контрольного образца орторомбической серы; показано, что изгибные колебания звеньев S–S–S в технической сере происходят в менее стесненных условиях. Выполнен сравнительный анализ экспериментально найденных и расчетных значений комбинационного сдвига для изолированной молекулы циклооктасеры и элементарной ячейки орторомбического аллотропа. Показано существенное отличие значений комбинационного сдвига изолированной молекулы, соответствующих высокоэнергетическим модам, от значений для ячейки кристаллической решетки. Выявлено соответствие значений комбинационного сдвига для ячейки кристаллической решетки экспериментальным данным. Данное соответствие является весомым аргументом в пользу справедливости выбранной геометрической модели молекулярного кристалла серы. Показано, что методы молекулярной динамики, успешно применяющиеся на пространственных масштабах от 10 нм и выше, на нижнем пространственном масштабе для получения адекватных результатов должны быть дополнены квантово-механическими представлениями.

**Ключевые слова:** нанотехнология, строительное материаловедение, серные строительные материалы, вычислительная химия, метод частиц.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148)

Объективной необходимостью повышения показателей эксплуатационных свойств материалов общестроительного и специального назначения, снижения эксплуатационных расходов, расходов на возведение и ремонт строительных конструкций, увеличения длительности межремонтного цикла, уменьшения материалоемкости строительства, исключения или смягчения отрицательных воздействий на окружающую среду, а также многими другими частными задачами гражданского и специального строительства обусловлена актуальность разработки новых высокоэффективных строительных материалов.

Структура и свойства строительного композиционного материала существенно зависят от вида матричного материала (вяжущего). Клас-

сификация строительных композитов по видам вяжущих является одной из основных; особое место в этой классификации занимают строительные материалы на серном вяжущем. Практически универсальная стойкость к воздействию влаги, водных растворов солей, кислот и оснований, малая величина открытой пористости, морозостойкость, отсутствие необходимости кардинальной модернизации существующих технологических линий – эти и другие характерные для многих серных материалов особенности делают их весьма привлекательными для строительства. Материалы на основе матриц, модифицированных серой, также находят многочисленные применения; в частности, использование модифицированных серой асфальтобетонов [1, 2] позволяет упростить технологию изготовления дорожных покрытий, повысить показатели эксплуатационных свойств (в т.ч. пределы прочности и стойкость дорожной одежды к колееобразованию). В конечном итоге это приводит к снижению затрат на изготовление и эксплуатацию дорожной одежды, а также уменьшает нагрузку на окружающую среду вблизи предприятий нефтегазовой отрасли за счет ликвидации отвалов серы [2].

По сравнению с другими видами матричных материалов техническая сера обладает целым рядом преимуществ, в числе которых дешевизна и возможность эффективного управления процессом структурообразования посредством изменения теплового режима изготовления строительных изделий и конструкций [3].

В процессе создания серных строительных материалов различного назначения были разработаны многочисленные рецептурно-технологические методы повышения показателей свойств. Таким методом, в частности, является нанесение на поверхность тонкодисперсной фазы микроструктуры серного композита высокомолекулярных веществ – прекурсоров [4, 5]. При этом слой прекурсора и обусловленный его наличием переходной слой на поверхности частиц наполнителя имеют, как правило, нанометровый размер [3, 4]. В то же время, во многих случаях надмолекулярная структура сформированных подобным образом переходных слоев остается неизвестной [6].

Несмотря на достигнутые в последние десятилетия значительные успехи в исследовании аллотропов серы, структуры и свойств серосодержащих материалов [7, 8], материаловедение серных композитов нельзя рассматривать как завершенную область строительного материаловедения. В частности, детального исследования требуют структура

и свойства серного вяжущего вблизи межфазных границ дисперсно-наполненных наномодифицированных серных композитов. Последнее, в свою очередь, требует наличия прочного теоретико-эмпирического основания – достоверных сведений о структуре и свойствах вяжущего. Не подлежит сомнению, что значительный объем знаний уже накоплен – детальные исследования молекулярной структуры аллотропов серы датированы началом XX столетия [9], при этом результаты исследований – кристаллографические данные в форме, допускающей использование при выполнении модельных экспериментов – являются доступными [10] для широкого круга исследователей.

Перечень направлений, так или иначе связанных со структурой и свойствами серного вяжущего, включает исследование атомно-молекулярной структуры различных аллотропов серы [11–13], исследование свойств изолированных молекул  $S_n$ , а также изучение структуры и свойств серосодержащих веществ [7, 8].

Накопленный к настоящему времени объем теоретико-практических знаний становится частью эффективного инструментария материаловеда, использующего в практике разработки достижения интегративной дисциплины – системного анализа [5, 14, 15].

Необходимые условия успешного применения системного анализа в строительном материаловедении к настоящему времени определены. Иерархическая декомпозиция [5, 14] строительного материала как сложной системы по моделям, процессам и фазам возможна, если определен тип доминирующего взаимодействия или класс физико-химических эффектов, оказывающих существенное влияние на структурообразование и в конечном итоге определяющих множество эффективных на данном структурном уровне методов исследования.

На уровне наноструктуры строительного композита – структурного уровня проявления размерных эффектов [15] – для исследования процессов и оценки параметров структурообразования, исследования влияния рецептурно-технологических параметров на свойства материала, вместе с экспериментальными методами исследования могут применяться методы квантовой химии и молекулярной динамики. При этом методология исследования наноструктуры как подход к выполнению исследования в целом определяется не только потребностями практики (которые, собственно, и заключаются в создании строительного материала с требуемым комплексом показателей эксплуатационных свойств), но

и зависит также от предельно допустимых затрат времени и материальных ресурсов, требований в отношении точности и воспроизводимости результатов, необходимости получения новых теоретико-эмпирических сведений с высоким прогностическим потенциалом (рис. 1–3).

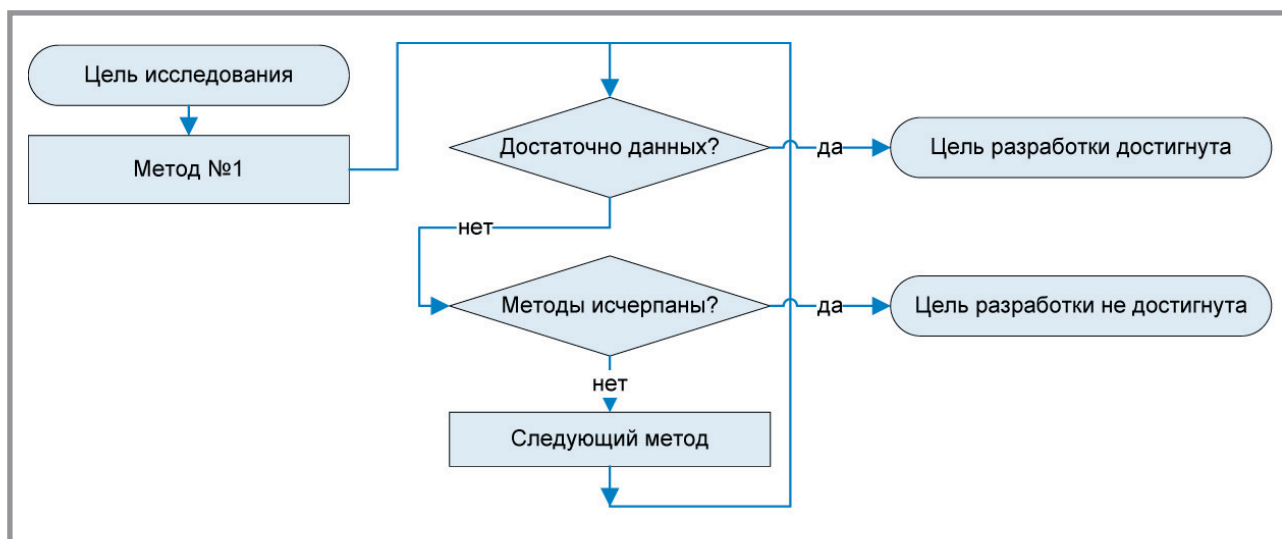


Рис. 1. Общая схема изучения наноструктуры в случае доминирующей значимости практической составляющей исследования

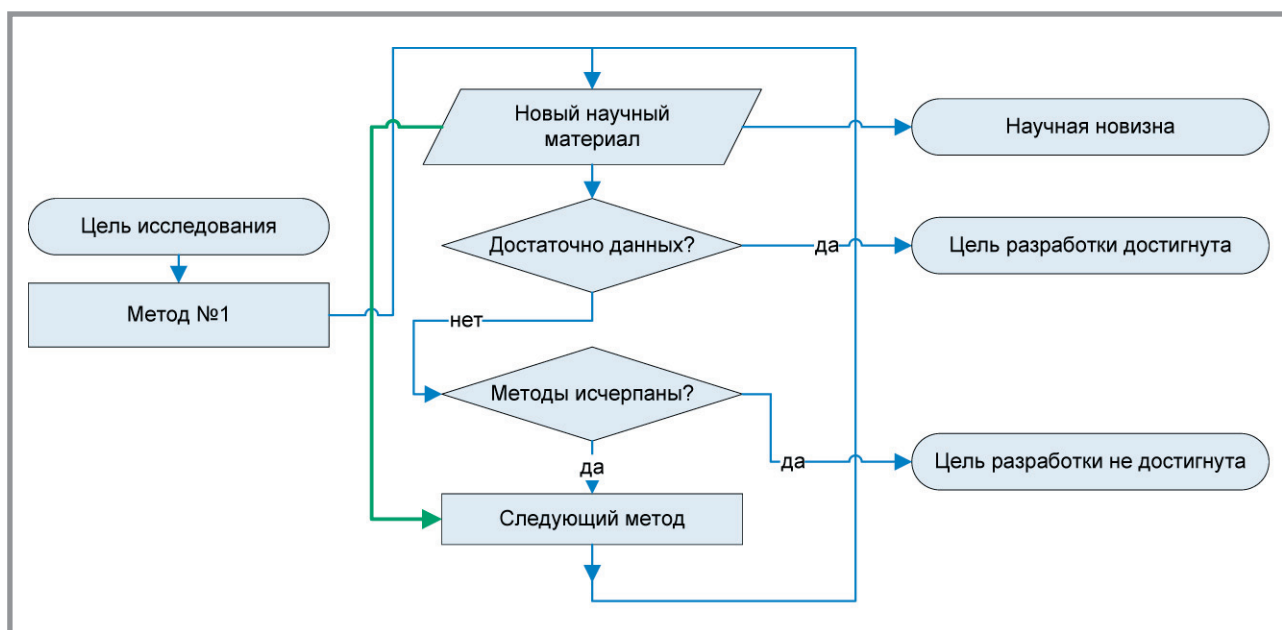
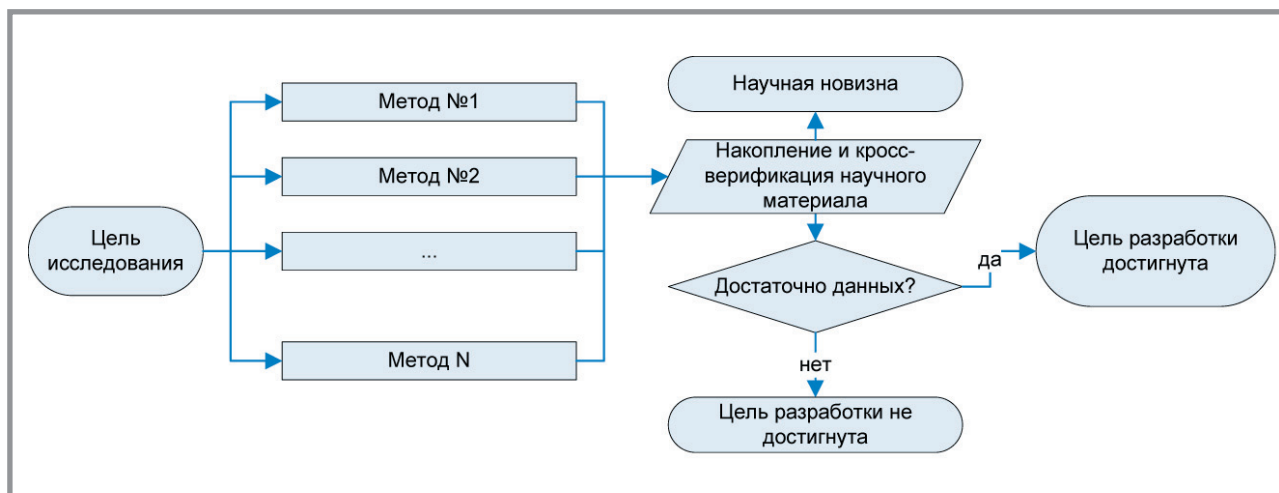


Рис. 2. Общая схема изучения наноструктуры в случае повышенной значимости научной составляющей исследования





**Рис. 3. Общая схема изучения наноструктуры в случае повышенных требований к времени выполнения, точности, достоверности и воспроизводимости**

Схема исследования, приведенная на рис. 1, наиболее проста: исследование ведется до момента достижения практической цели или до исчерпания доступных методов исследования (рецептурно-технологических приемов и методик наномодификации). Результаты, полученные на промежуточном шаге (не приводящем к достижению цели – практического результата), не используются на последующих стадиях, выполняемых с привлечением других методов исследования. Очевидно, что использование схемы на рис. 1 для исследования, направленного на достижение практического результата, приведет к снижению затрат времени и материальных ресурсов в том случае, если методы отсортированы по уменьшению практической пригодности. Если практическая пригодность априори неизвестна, то на первый план выходит основной недостаток схемы: потеря информации, полученной на предыдущих этапах исследования.

Указанный недостаток не имеет места для схемы на рис. 2, которую от рассмотренной ранее схемы отличает наличие дополнительного информационного блока и, возможно, механизма использования теоретико-эмпирической информации, полученной на предыдущих этапах исследования (соответствующее направление передачи информации на рис. 2 отмечено зеленой линией). Упорядочение методов по критерию практической пригодности для схемы на рис. 2 определяет баланс между «научным» и «практическим» выходом исследования; наихудший

с практической точки зрения выбор порядка при прочих равных условиях приводит к получению наибольшего объема новых теоретико-эмпирических данных об объекте исследования. Такая схема применима и в случае нижнего ограничения на указанный объем (квалификационные и отчетные исследования).

Обе рассмотренные схемы представлены как последовательный научный поиск. Основной недостаток схемы на рис. 1 становится ее положительной стороной (отсутствие зависимости по данным) в том случае, если исследования необходимо выполнять параллельно; наличие  $N$  методов и  $M$  параллельных процессов исследования обуславливает в среднем снижение затрат времени при повышении затрат материальных ресурсов (в предположении об оптимальной с практической точки зрения сортировке методов). Эта особенность параллельной реализации, в зависимости от целей и ресурсных ограничений, может оказаться и положительной, и отрицательной ее стороной.

Препятствующую параллельной реализации схемы на рис. 2 зависимость по данным можно исключить. Негативное влияние этого действия (снижение прогностической способности всего исследования в терминах строительного материаловедения), помимо возможности параллельной реализации, дополнительно компенсируется возможностью выполнения взаимной верификации результатов, полученных с использованием различных методов исследования (рис. 3).

Приведенные на рис. 1–3 схемы являются идеализированными; реальное исследование обычно включает элементы каждой из них. Использование некоторых методов исследования (как экспериментальных, так и теоретических – ИК- и комбинационная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, адсорбционная порометрия, рентгеновская дифрактометрия, основанные на теории функционала плотности методы квантовой химии) приводит к получению большого массива данных, полное использование которых в рамках ориентированного на решение задач практики исследования не представляется возможным. Результаты, полученные с использованием подобных методов, обычно и составляют материал для взаимной верификации. Использование других методов (механические испытания, реологические исследования макроструктуры, рентгеновское рассеяние, основанные на моделях статистической физики численные эксперименты) приводит к получению скалярных значений; сами методы оптимальны для решения практи-

ческих задач, а полученные скалярные значения показателей (как правило, макроскопических свойств материала) могут являться предметом «однонаправленной» верификации.

В материаловедении дополнительную сложность в схему реального исследования вносит наличие большого числа способов кросс-верификации и возможных сочетаний методов, множества типов результатов которых имеют непустое пересечение.

Например, результаты натурального исследования спектра комбинационного рассеяния допускают верификацию результатами численных исследований, проведенных как с привлечением теории функционала плотности (ТФП), так и с привлечением методов молекулярной динамики. При этом в случае ТФП возможно использование различных базисов и типов самосогласованного поля; в случае молекулярной динамики обычно имеется определенная свобода выбора (неопределенность) в отношении выбора потенциала (силового поля).

В то же время, многие методы позволяют получить результаты, пригодные для верификации не единственным другим методом; так, численные эксперименты с моделями ТФП или молекулярной динамики могут быть использованы не только для верификации спектров комбинационного рассеяния, но и для верификации результатов ИК-спектроскопии, а также для прогностических суждений в отношении макроскопических характеристик строительных материалов [16, 17].

Верификация численных алгоритмов и их реализаций (корректность программного обеспечения) лежит уже вне материаловедения. Тем не менее, на практике совместное использование различных алгоритмов и их реализаций может оказаться полезным с точки зрения повышения достоверности полученных результатов.

Следует также отметить, что фигурирующее на рис. 1–3 разделение научных знаний и практических результатов, являясь объективным, обуславливает возможность инверсии в этой паре; часть выводов при этом проявляет себя в качестве инвариантов, другая часть может подвергнуться инверсии в отношении субъекта, предиката или квантора (в случае схемы на рис. 2: «наилучший метод для получения научных знаний – это метод, в последнюю очередь приводящий к получению практического результата»).

Схема на рис. 3 по большинству существенных свойств является наилучшей. Попытка выполнить исследование в соответствии с этой



схемой может быть удачной (это имеет место, как правило, начиная с некоторого объема априорной информации), или же по завершению исследования приходится констатировать неявный переход к («диссертационной») схеме на рис. 2. Изложенное ниже содержание, имеющее самостоятельное значение с точки зрения развития материаловедения серных строительных композитов, можно рассматривать и как иллюстрацию последнего утверждения.

На предварительной стадии теоретико-экспериментальных исследований структуры и свойств наномодифицированных серных строительных композитов выполнялось накопление фактического теоретико-эмпирического материала; основным методом эмпирического исследования структуры на атомно-молекулярном уровне являлась спектроскопия комбинационного рассеяния. Выбор метода в первую очередь оправдывается высокой комбинационной активностью аллотропов серы (см. рис. 6 – контрольные комбинационные спектры серного вяжущего). Параллельно (схема рис. 3) с натурным экспериментом выполнялись численные исследования; их выбор сделан в соответствии с отмеченным в [15] положением о практической пригодности методов, используемых на «соседних» по отношению к наноструктуре масштабных уровнях (ТФП, молекулярная динамика). В ходе численных исследований использовались различные программные реализации.

Множество методов составляют:

1. Спектроскопия комбинационного рассеяния.
2. Численные методы моделирования, привлекающие модель самосогласованного поля [18].
3. ТФП с обобщенной градиентной аппроксимацией [19].

При выполнении численных экспериментов использовались:

1. Квантово-химический пакет DMol<sup>3</sup> [20].
2. Квантово-химический пакет CASTEP [21].
3. Квантово-химический пакет GAMESS [22].
4. Авторское программное обеспечение молекулярно-динамического моделирования [23, 24].

Вместе с пакетом квантово-химического моделирования [22] использованы различные инструменты пре- и постпроцессинга [25–28].

Базу для кросс-верификации составили данные, полученные в ходе натурных и численных экспериментов. Конечная цель кросс-верификации – суждения о практической пригодности метода и до-

стоверности результатов; наряду с указанным суждением в результате кросс-верификации часто удается сформулировать суждения и в терминах материаловедения.

Результат экспериментального исследования спектров комбинационного рассеяния образца технической серы (рис. 4) и контрольного образца кристаллической серы (рис. 5) представлен на рис. 6.

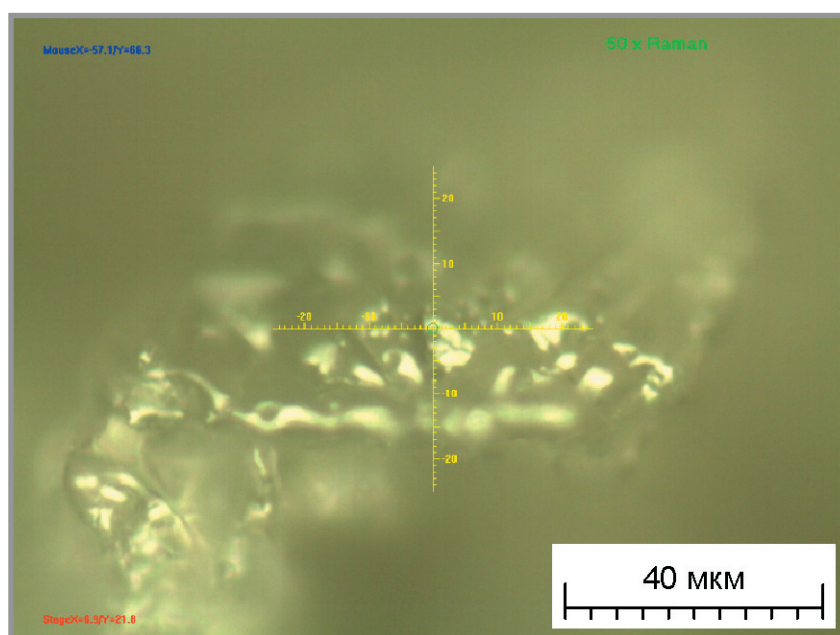


Рис. 4. Образец технической серы

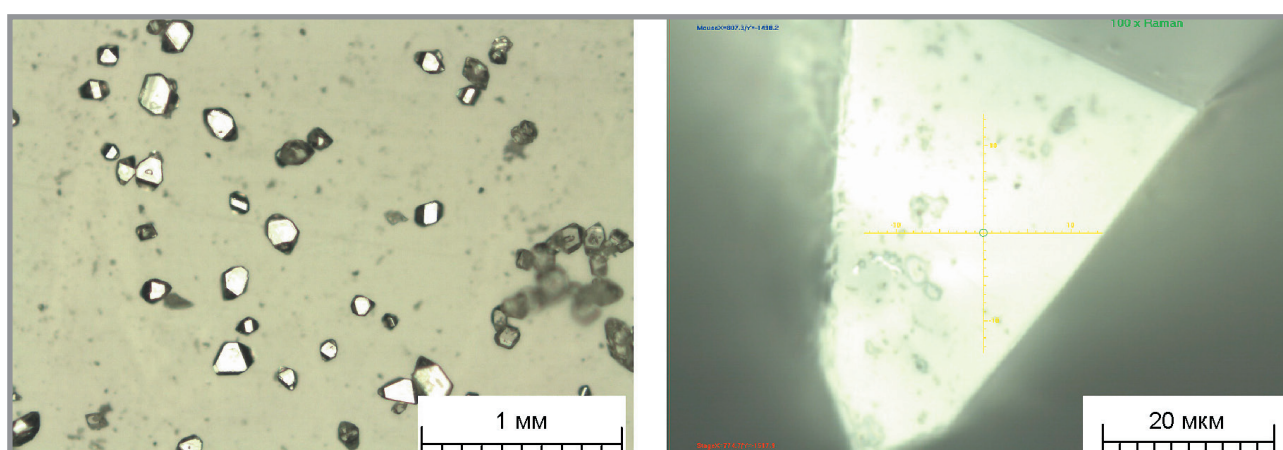


Рис. 5. Образцы кристаллической серы, используемые в качестве контрольных при исследовании влияния наномодификации на атомно-молекулярную структуру вяжущего

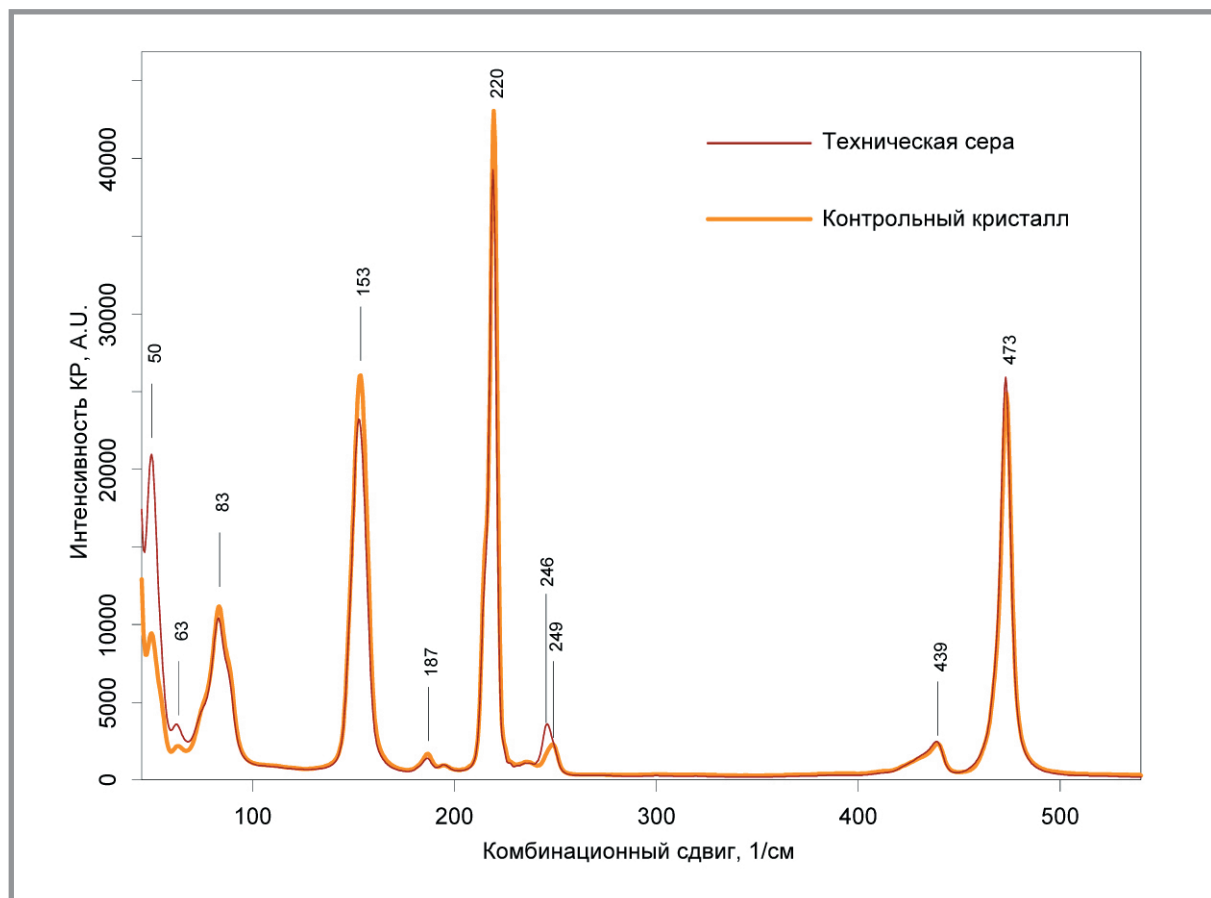


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния технической серы и контрольного кристалла

Показанные на рис. 5 образцы выращены из насыщенного раствора серы в толуоле. Время выращивания 30 мин, скорость испарения растворителя  $0,1 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Спектр комбинационного рассеяния получен на конфокальном спектрометре SENTERRA при следующих параметрах схемы регистрации: температура 300 К, длина волны излучения возбуждения 532 нм, мощность излучения возбуждения 0,2 мВт, разрешение  $3 \text{ см}^{-1}$ , время накопления 60 с, апертура 50 мкм.

Как следует из рис. 6, спектры комбинационного рассеяния технической серы и контрольного образца кристаллической серы практически идентичны. При этом на спектре контрольного образца отсутствуют линии растворителя (толуол легко идентифицируется по спектру комбинационного рассеяния; одной из интенсивных является линия вблизи  $510 \text{ см}^{-1}$ ), что позволяет сделать вывод о полном его удалении

из контрольного образца орторомбической серы. В целом, спектры на рис. 6 очень точно соответствуют литературным данным. Незначительные отличия в спектрах технической серы и контрольного образца имеют место. Линия технической серы вблизи  $50 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая фундаментальной колебательной моде  $a_g$  [29], имеет повышенную относительную интенсивность. Комбинационный сдвиг для линий вблизи  $250 \text{ см}^{-1}$  также заметно меняется. Линия  $250 \text{ см}^{-1}$  соответствует изгибным колебаниям звена S–S–S. Для технической серы эта линия смещена в сторону меньших частот (меньших энергий). На этой основе можно сделать вывод о том, что изгибные колебания звеньев S–S–S в образце технической серы имеют место в менее стесненных условиях.

К настоящему времени разработано большое число программных пакетов квантово-химического анализа. Некоторые пакеты [20, 21] являются программными продуктами с закрытым исходным текстом и распространяются на коммерческой основе; с ними сосуществуют некоммерческие пакеты (например, [22]) с открытым исходным текстом.

Квантово-химические пакеты DMol<sup>3</sup> и CASTEP распространяются в составе интегрированной среды вычислительного материаловедения BIOVIA Materials Studio. Данная интегрированная среда позиционируется как передовой инструмент разработки материалов (в т.ч. строительных). Наряду с модулями DMol<sup>3</sup> и CASTEP в состав интегрированной среды включены модули для численного анализа методами молекулярной динамики и многие другие инструменты, в частности – средства визуализации, подготовки расчетных заданий и постобработки (рис. 7). Очевидным «недостатком» является цена лицензии (при включении всех модулей – десятки тысяч евро).

Как правило, пакеты научного программного обеспечения с открытым исходным кодом (в т.ч. использованные в настоящей работе [22, 23]) разрабатываются в соответствии с «философией UNIX Way» – пакет реализует ту и только ту задачу, для которой он создавался (например, алгоритмы ТФП или молекулярной динамики). Для решения сопутствующих задач исследователь должен привлекать дополнительные программные инструменты.

Пакет GAMESS [22] реализует только алгоритмы квантовой химии. Этот пакет представляет собой инструмент, управляющийся параметрами командной строки и требующий в качестве входных данных сформированный по определенным правилам текстовый файл. Задачи



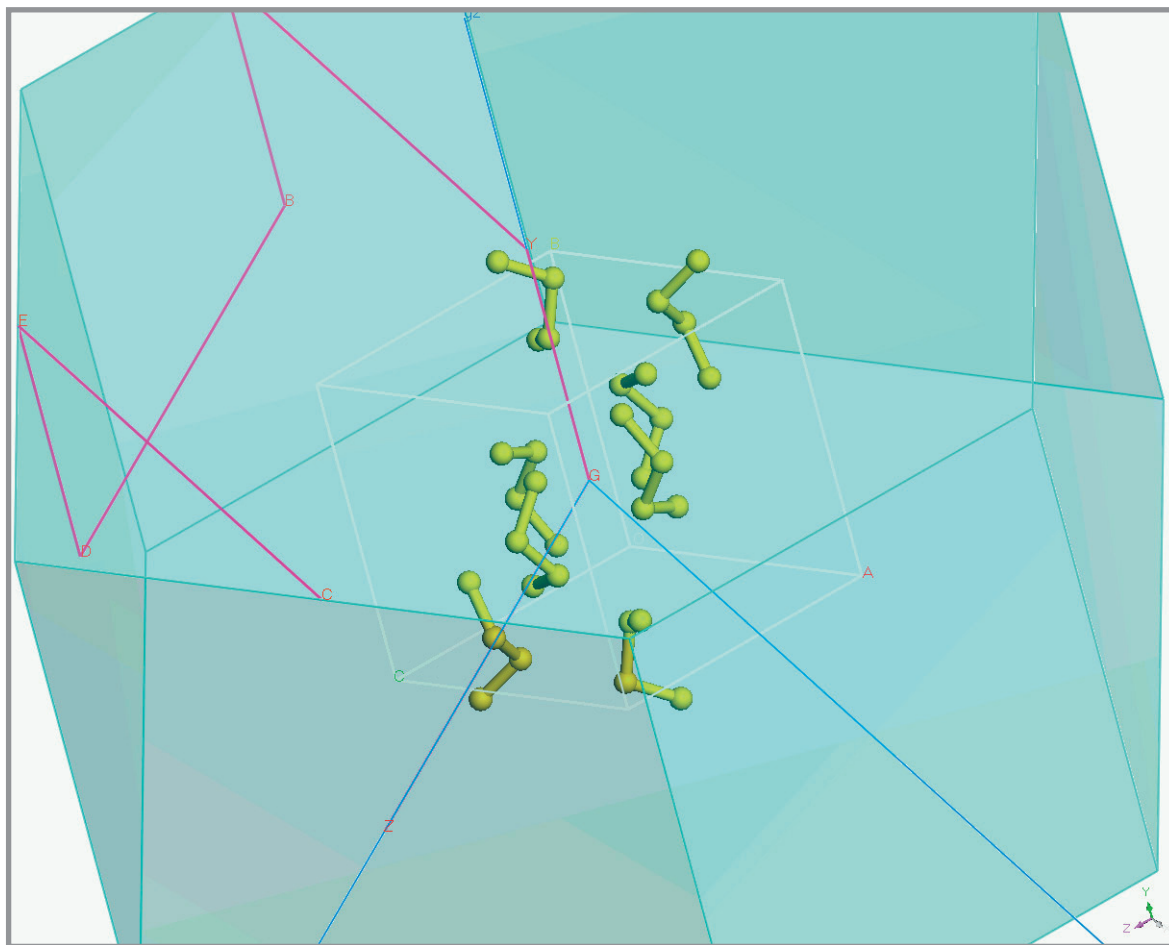


Рис. 7. Визуализация кристалла орторомбической серы в среде BIOVIA Materials Studio

подготовки квантово-химического расчета и постобработки должны решаться другими программными пакетами. Недостатки и достоинства подобной модульности – предмет длительных и часто бессодержательных дискуссий; этот подход де-факто является стандартом в научных численных экспериментах.

Выбор средств для подготовки и постобработки расчетного задания – во многом вопрос предпочтений; в то же время известно минимальное множество средств с достаточными для практических применений возможностями. Инструменты [25–28] являются свободно распространяемыми некоммерческими пакетами с открытым исходным текстом и могут успешно применяться в повседневных задачах квантово-химических исследований, возникающих в практике нанотехнологии строительного материаловедения.



Инструмент Jmol [25] может быть использован только для визуализации (рис. 8) атомно-молекулярных структур (в состав инструмента входит реализация алгоритма локальной минимизации энергии, применимая для предварительной оптимизации геометрии; однако без средств визуального молекулярного дизайна преимущество наличия этой реализации не очевидно).

Пакет молекулярной графики PyMOL [26] также предназначен для решения задач визуализации (рис. 9). Функциональные возможности пакета в части визуализации существенно превышают таковые для пакета Jmol – интерактивная и пакетная визуализация, анимация. Пакет позволяет получать детальные изображения сложных атомно-молекулярных структур с типографским качеством и часто используется в качестве инструмента для оформления журналов, издаваемых *Nature Publishing Group*.

Как для визуализации, так и для подготовки расчетных квантово-химических заданий могут быть использованы пакеты Gabedit [27] и Avogadro [28]. Эти пакеты, в частности, содержат средства генерации входного файла GAMESS (рис. 10, 11).

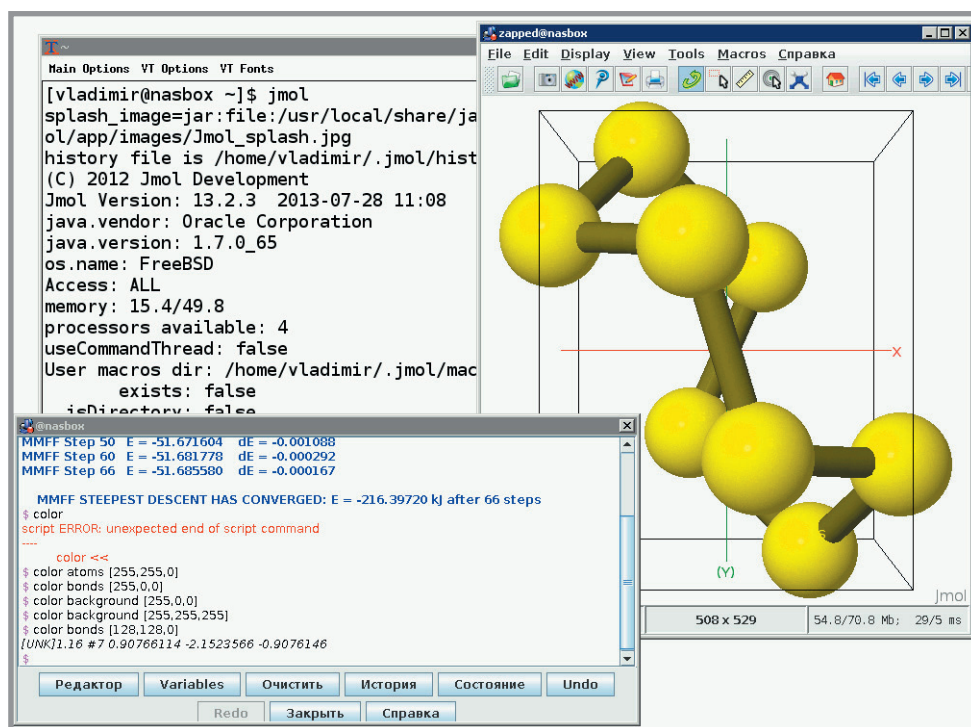
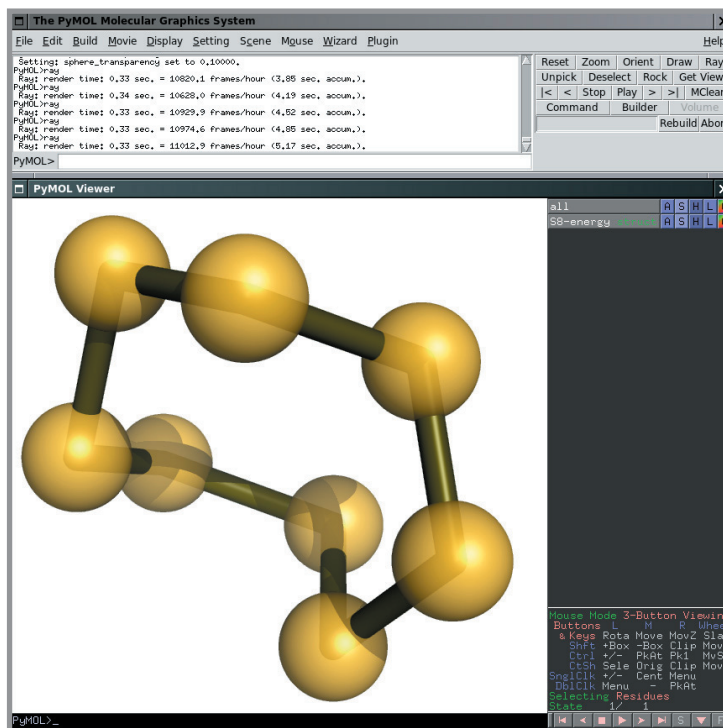
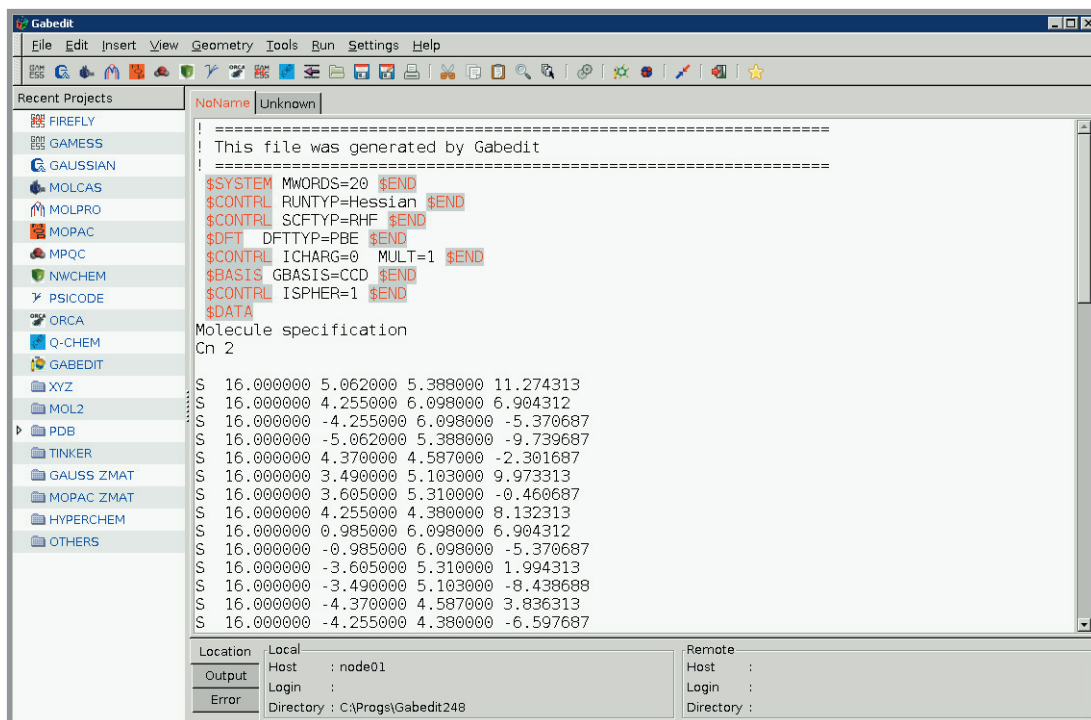


Рис. 8. Пакет Jmol: визуализация изолированной молекулы циклооктасеры

**Е.В. КОРОЛЕВ и др. Наноструктура матриц серных строительных композитов...**



**Рис. 9. Консоль и главное окно PyMOL с растровым образом, полученным методом трассирования луча**



**Рис. 10. Главное окно пакета Gabedit с расчетным заданием для GAMESS**

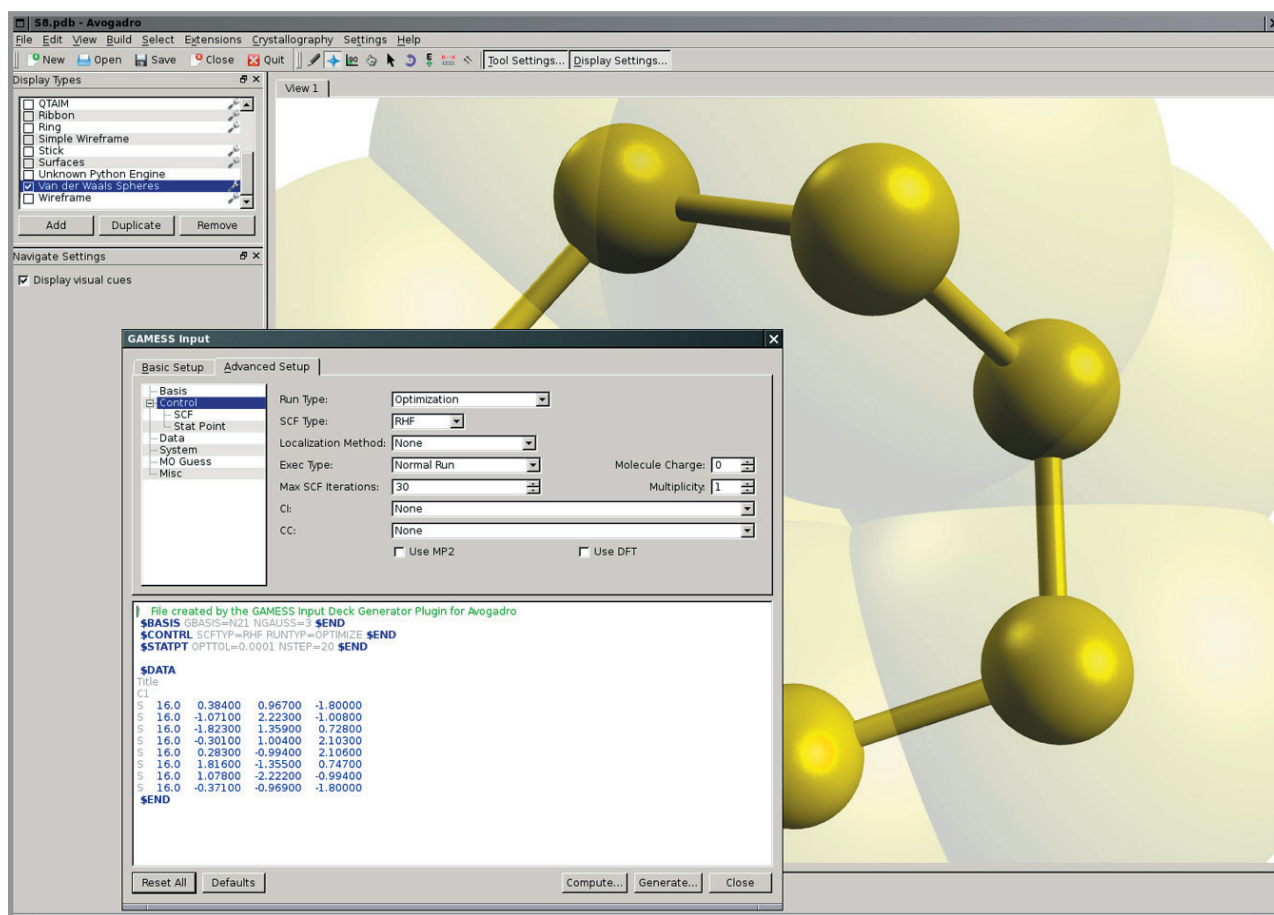


Рис. 11. Главное окно (интерактивная визуализация) и диалог подготовки расчетного задания для GAMESS в пакете Avogadro

Численное нахождение спектров комбинационного рассеяния (в особенности – спектров периодических структур и структур с симметриями), независимо от стоимости лицензии используемого квантово-химического пакета, представляет собой нетривиальную задачу; это связано с уровнем теории, обеспечивающей модели для расчетных алгоритмов квантовой химии.

На практике для численного нахождения спектров комбинационного рассеяния (непериодических) атомно-молекулярных структур с использованием пакета GAMESS необходимо выполнить три стадии расчетов. Если геометрия системы была определена средствами интерактивного моделирования, то первой стадией является оптимизация геометрии по критерию минимума энергии (управляющий параметр GAMESS «RUNTYP=Optimize»). Следующая стадия числен-

ного анализа – модельный (частотный) анализ и нахождение энергетических характеристик молекулы (управляющий параметр GAMESS «RUNTYP=Hessian»). Нахождение спектра комбинационного рассеяния выполняется на третьей стадии (управляющий параметр GAMESS «RUNTYP=Raman»), расчетное задание для которой включает найденные на второй стадии энергетические параметры (матрица «\$HESS» выходного файла).

Результаты вычисления активности комбинационного рассеяния (этот параметр, в отличие от интенсивности, не зависит ни от температуры измерения, ни от длины излучения возбуждения) для изолированной молекулы циклооктасеры (DM, GAMESS) и ячейки орторомбического аллотропа (CAS) приведены в табл. 1. Интенсивности, соответствующие второму столбцу табл. 1, иллюстрируются рис. 12.

Таблица 1

Активность комбинационного рассеяния изолированной молекулы  $S_8$  и элементарной ячейки орторомбического аллотропа

Мо- да, п/п	DM		GAMESS		CAS		Experimental	
	Частота, см <sup>-1</sup>	Актив- ность, A.U.	Частота, см <sup>-1</sup>	Актив- ность, A.U.	Частота, см <sup>-1</sup>	Актив- ность, A.U.	Частота, см <sup>-1</sup>	Актив- ность, A.U.
1	–	–	50,98	8710	51,47	9643	50,00	8883
2	63,10	5046	64,00	5760	60,45	3574	65,00	2017
3	83,40	3757	80,98	3710	85,14	4587	83,00	10980
4	142,70	13786	142,60	13580	–	–	–	–
5	157,40	6523	156,54	10780	154,89	15794	153,00	26022
6	171,00	15246	172,87	9810	–	–	–	–
7	190,60	2752	191,61	3970	192,45	4975	187,00	1370
8	224,50	4630	224,73	18380	224,89	17683	220,00	43040
9	267,90	5911	265,31	8880	258,11	6749	250,00	2047
10	362,60	3863	360,15	11980	–	–	–	–
11	420,20	3580	423,52	17530	–	–	–	–
13	443,20	27736	444,10	33840	445,67	7918	439,00	2191
14	461,20	22116	463,18	28450	471,27	25948	473,00	24862

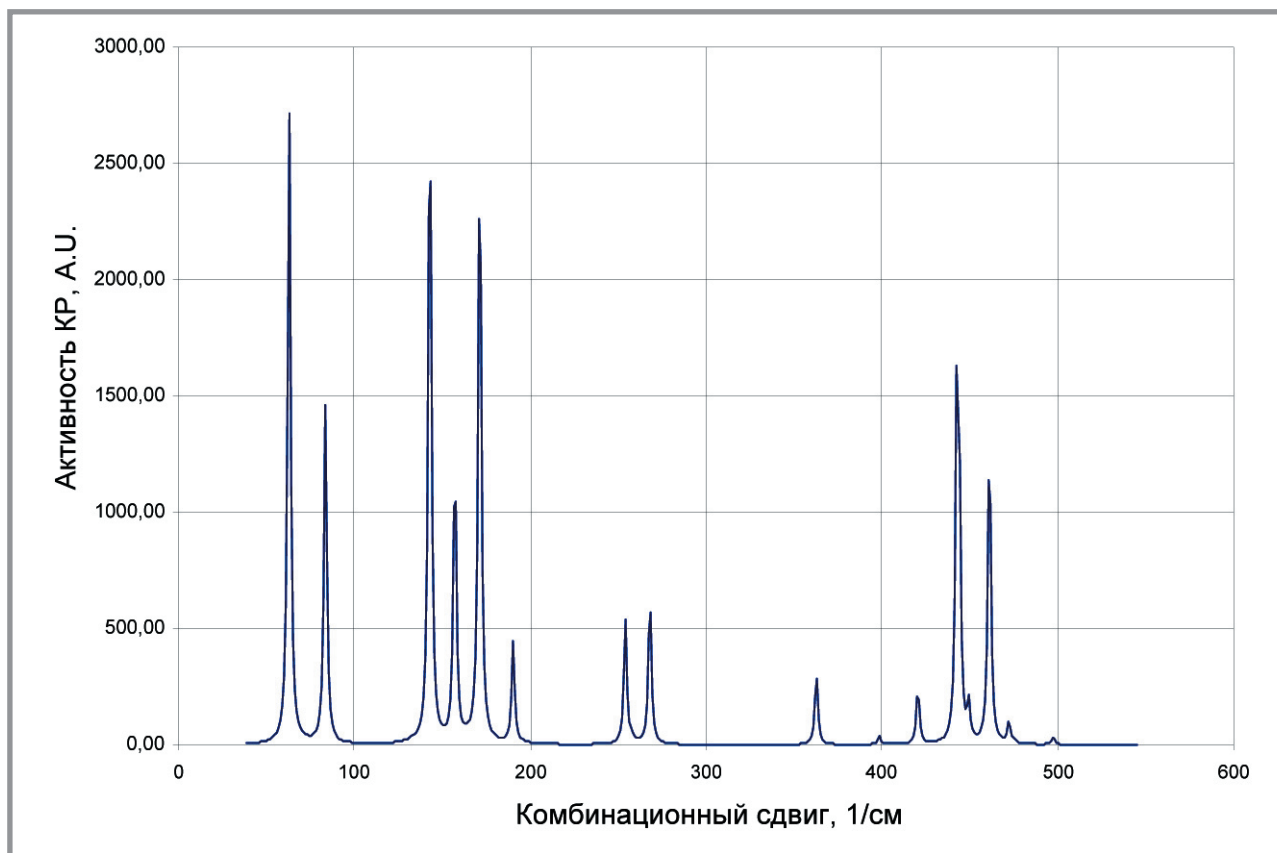


Рис. 12. Комбинационная активность изолированной молекулы  $S_8$

Как следует из табл. 1 и рис. 12, значения комбинационного сдвига изолированной молекулы циклооктасеры в целом весьма существенно отличаются как от значений для элементарной ячейки орторомбического аллотропа, так и от результатов экспериментальных исследований. Найденные численно значения комбинационного сдвига изолированной молекулы близки к значениям для кристалла только в области малых энергий (моды с частотами 50, 65 и 80  $\text{см}^{-1}$ ). Моды 4, 6, 10 и 11 или не соответствуют каким-либо степеням свободы кристаллической структуры серы, или не являются комбинационно-активными. Интенсивности мод (рис. 12), найденные на основе данных для изолированной молекулы по табл. 1, не соответствуют экспериментально наблюдаемым (рис. 6). Результаты численного отыскания спектра комбинационного рассеяния элементарной ячейки орторомбического аллотропа в целом хорошо соответствуют экспериментальным данным в части значений комбинационного сдвига (столбцы 5 и 6 табл. 1). Соответствие теоре-



тических результатов, полученных методами квантовой химии, экспериментальным результатам исследования спектров комбинационного рассеяния является весомым аргументом в пользу справедливости выбранной геометрической модели молекулярного кристалла серы.

По отношению к уровню наноструктуры методы квантовой химии являются методами «нижнего», атомно-молекулярного масштабного уровня; их успешное использование в рассмотренном случае обусловлено тем, что они были использованы для исследования элементарной ячейки молекулярного кристалла (пространственный масштаб, соответствующий нижней границе наноструктуры), при котором вычислительная сложность методов квантовой химии еще не выходит за допустимые рамки. Методы молекулярной динамики обычно применяются для исследования систем с размерами от десятков нанометров; в то же время, принципиальное ограничение на их использование в рассмотренной задаче также отсутствует.

И для численного решения уравнений движения, и для визуализации моделируемой системы нами использовано программное обеспечение [23]. Алгоритм моделирования обсуждался, в частности, в работе [24].

Сведения из термодинамики позволяют оценить [30] параметры в выражении потенциала парного взаимодействия; использован потенциал Леннард–Джонса. Уравнение движения является чрезвычайно простым:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - k_i(\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{v}_i) = \nabla U_i, \quad i = \overline{1, N}, \quad (1)$$

где  $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  – массы и координаты  $i$ -й частицы,  $k$  – диссипативный фактор,  $\mathbf{v}_i$  – скорость среды в точке  $\mathbf{r}_i$ ,  $U_i$  – потенциал в точке  $\mathbf{r}_i$ ,  $N$  – число частиц.

Модель (1) может быть преобразована в систему  $6N$  обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, после чего численно решается задача Коши. Для решения задачи Коши в [23] использован метод вложенных форм.

Результат моделирования эволюции на атомно-молекулярном уровне показан на рис. 13 и 14.

Программное обеспечение [23] ранее было успешно использовано для моделирования различных процессов на уровнях нано-, микро-

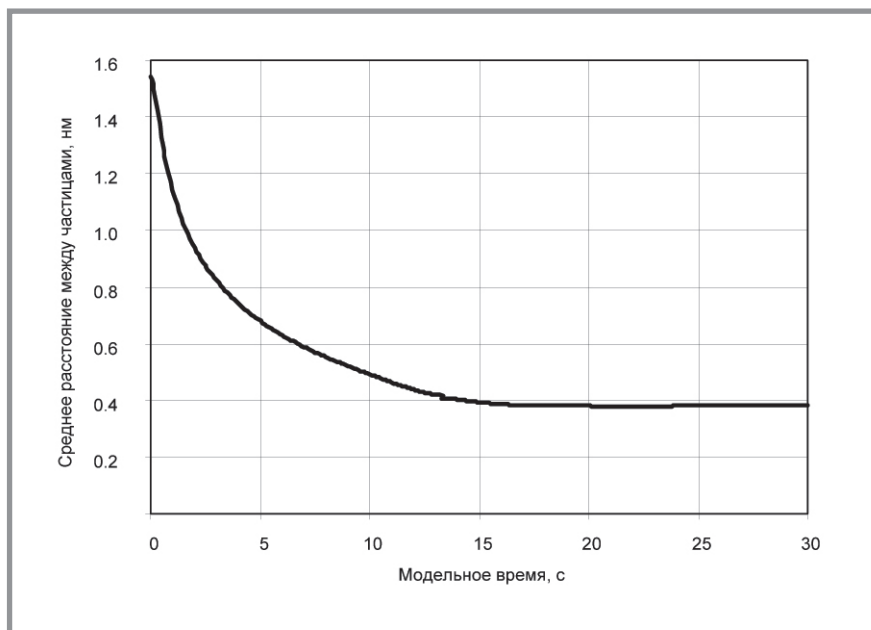


Рис. 13. Среднее расстояние между частицами

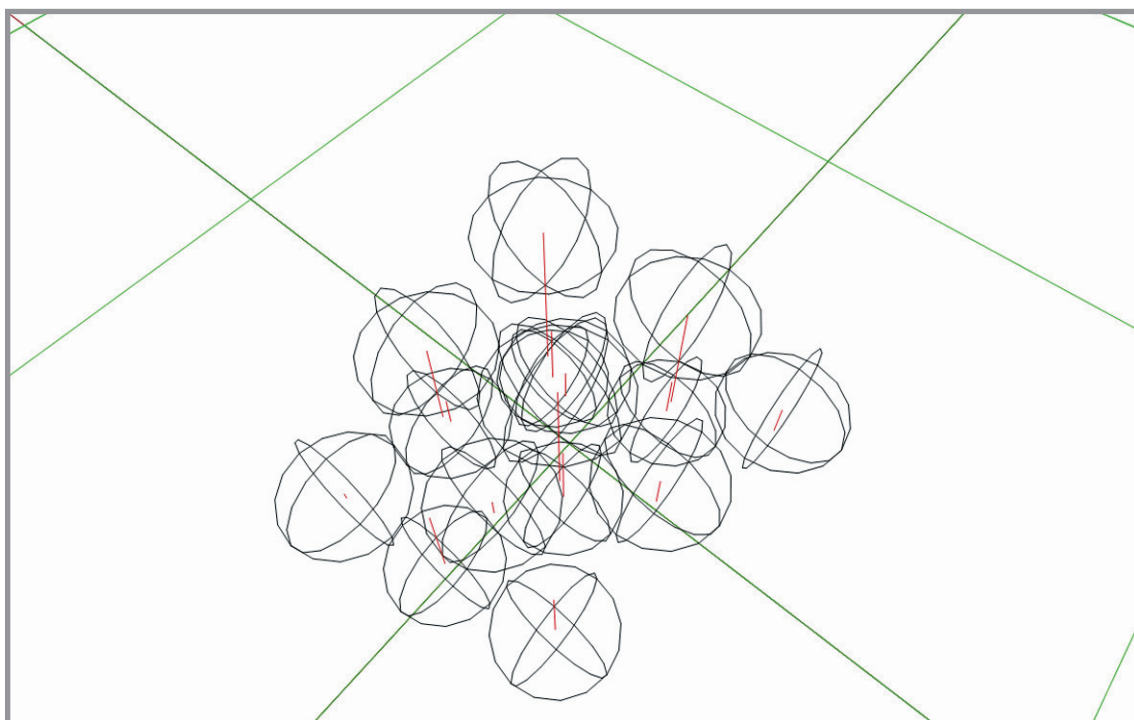


Рис. 14. Фрагмент установившейся пространственной конфигурации (сферы Ван-дер-Ваальса)

и макроструктуры строительных композитов. Результаты, полученные на пространственных масштабах от 10 нм и выше, находились в соответствии с экспериментальными данными.

В то же время, представленные на рис. 13 и 14 результаты свидетельствуют о неудовлетворительной адекватности использованных молекулярно-динамических методов на атомно-молекулярном уровне. Если квантово-механические эффекты не принимаются во внимание, то установившееся среднее значение межатомного расстояния примерно в два раза превышает действительное значение (и для изолированной молекулы  $S_8$ , и для элементарной ячейки). Сферы с радиусом Ван-дер-Ваальса на рис. 14 не пересекаются между собой, что не должно иметь места для реальной конфигурации. Таким образом, методы молекулярной динамики могут успешно применяться на пространственных масштабах от 10 нм и выше; на нижнем пространственном масштабе для получения адекватных результатов требуется принимать во внимание квантово-механические эффекты.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

При использовании материала данной статьи  
просим делать библиографическую ссылку на неё:

*Королев Е.В., Смирнов В.А., Евстигнеев А.В.* Наноструктура матриц серных строительных композитов: методология, методы, инструментарий // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 106–148. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148)

**DEAR COLLEAGUES!**

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

*Korolev E.V., Smirnov V.A., Evstigneev A.V.* Nanostructure of matrices for sulfur constructional composites: methodology, methods and research tools. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 106–148. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148). (In Russian).

**Библиографический список:**

1. Киселев Д.Г., Королев Е.В., Смирнов В.А. Структурообразование серных композитов: модель // Исследования передовых материалов. – 2014. – Том 1040. – С. 592–595. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.592
2. Гладких В.А., Королев Е.В., Смирнов В.А. Моделирование уплотнения сероасфальтобетонной смеси // Исследования передовых материалов. – 2014. – Том 1040. – С. 525–528. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.528
3. Королев Е.В., Киселев Д.Г., Смирнов В.А. Кинетика разрушения наномодифицированных серных композитов // Нанотехнологии в строительстве. – 2013. – Том 5, №6. – С. 31–43. – URL: [http://nanobuild.ru/ru\\_RU/](http://nanobuild.ru/ru_RU/) (дата обращения: 30.11.2014)
4. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Альбакасов А.И. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы. – Пенза, Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. – 364 с.
5. Королев Е.В., Самошин А.П., Смирнов В.А., Королева О.В., Гришина А.Н. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 132 с.
6. Смирнов В.А., Королев Е.В. Наномодифицированные эпоксидные композиты // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – Т. 4, № 4. – С. 61–68. – [http://www.nanobuild.ru/ru\\_RU/](http://www.nanobuild.ru/ru_RU/) (дата обращения: 30.11.2014)
7. Штудель Р. Элементарная сера и материалы с ее высоким содержанием. Часть 1. – Берлин: Springer, 2003. – 227 с.
8. Штудель Р. Элементарная сера и материалы с ее высоким содержанием. Часть 2. – Берлин: Springer, 2003. – 269 с.
9. Уоррен Б.Е., Бюрвелл Дж.Т. Структура ромбической серы // Журнал химической физики. – 1935. – № 3. – С. 6–8.
10. Открытая база кристаллографической информации: запрос 1011160. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.crystallography.net/1011160.html?cif=1011160> (дата обращения: 30.11.2014)
11. Уэйтнейб Е. Локальная кристаллическая структура моноклинной гамма-серы // Кристаллографический журнал, секция Б. – 1974. – Том 30. – С. 1396–1401.
12. Гэллахер А.К., Пинкертон А.А. Уточнение структуры моноклинной гамма-серы // Кристаллографический журнал, секция В. – 1993. – Том 49. – С. 125–126.
13. Давид В., Ибберсон Р.М., Кокс С., Вуд П.Т. Переход порядок-беспорядок в моноклинной сере: детальное исследование структуры методом рассеяния

- нейтронов // Кристаллографический журнал, секция Б. – 2006. – Том 62. – С. 953–959.
14. Прошин А.П., Данилов А.М., Гарькина И.А., Королев Е.В., Смирнов В.А. Синтез строительных материалов со специальными свойствами на основе системного подхода // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2003. – № 7. – С. 43–47.
  15. Смирнов В.А., Королев Е.В., Евстигнеев А.В. Моделирование и инструментальные средства численного анализа в нанотехнологии и материаловедения: обзор // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 5. – С. 34–58. – URL: [http://nanobuild.ru/ru\\_RU/](http://nanobuild.ru/ru_RU/) (дата обращения: 30.11.2014) – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-34-58](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-34-58)
  16. Королев Е.В., Смирнов В.А., Прошин А.П., Данилов А.М. Моделирование эволюции лиофобных дисперсных систем // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2004. – № 8. – С. 40–46.
  17. Прошин А.П., Данилов А.М., Королев Е.В., Смирнов В.А. Кинетическая модель процесса флокуляции в маловязких дисперсных системах // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2003. – № 4. – С. 53–57.
  18. Хартри Д. Численное отыскание параметров атомных структур. – Нью-Йорк: Wiley, 1957. – 181 с.
  19. Пурдью Дж.П., Бурк К., Эрнзерхоф М. Обобщенная градиентная аппроксимация // Письма в физический обзор. – 1996. – Том 77, № 18. – С. 3865–3868
  20. Дели Б. DMol<sup>3</sup> как инструмент ТФП-исследований: от молекул и молекулярных окружений до поверхностей и твердых тел // Вычислительное материаловедение. – 2000. – Том 17, № 2–4. – С. 122–126.
  21. Сегал М.Д., Линдан Ф.Дж.Д., Проберт М.Дж., Пикрат К.Дж., Хаснип П.Дж., Кларк С.Дж., Пэйн М.К. Моделирование из первых принципов: идеи, иллюстрации и код CASTEP // Физический журнал: конденсированное состояние. – 2002. – Том 14, № 11. – С. 2717–2744.
  22. Исследовательская группа Айовского государственного университета / GAMESS. – Режим доступа: <http://www.msg.ameslab.gov/gamess> (дата обращения: 30.11.2014)
  23. Каркасная библиотека LibV – каталог разработки [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://libv.org> (дата обращения: 30.11.2014)
  24. Смирнов В.А., Королев Е.В., Иноземцев А.С. Динамическое моделирование наноразмерных систем // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – Т. 4, № 3. – С. 26–34. – [http://www.nanobuild.ru/ru\\_RU](http://www.nanobuild.ru/ru_RU) (дата обращения: 30.09.2014)



25. Программное обеспечение визуализации трехмерных молекулярных структур с открытым исходным текстом Jmol [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.jmol.org> (дата обращения: 30.09.2014)
26. Программное обеспечение визуализации молекулярных структур PyMOL, версия 1.5.0.4 Schrodinger, LLC [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.pymol.org> (дата обращения: 30.09.2014)
27. Ханвелл М.Д., Куртис Д.Е., Лони Д.К., Вандермеш Т., Цурек Е., Натчсон Дж.Р. Avogadro – расширенный семантический пакет редактирования молекулярных структур // Журнал химической информатики. – 2012. – Том 4, № 1. – С. 107–117.
28. Алуш А.Р. Gabedit – графический интерфейс пользователя для программ вычислительной химии // Журнал вычислительной химии. – 2011. – Том 32, № 1. – С. 174–182.
29. Венкатесварлу К. Спектр комбинационного рассеяния серы // Труды Индийской академии наук. Секция А. – 1940. – Том 12, № 5. – С. 453–461.
30. Прошин А.П., Данилов А.М., Королев Е.В., Смирнов В.А. Динамические модели при исследовании кластерообразования в композиционных материалах. Пределные системы // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2003. – № 3. – С. 32–38.

**Контакты****e-mail: [info@nocnt.ru](mailto:info@nocnt.ru)**

UDC 691.335-022.532, 004.942

**KOROLEV Evgenij Valerjevich**, Doctor of Engineering, Professor, Director of the Research and Educational Center «Nanomaterials and Nanotechnology», Moscow State University of Civil Engineering; Yaroslavskoye hw. 26, Moscow, Russian Federation, 129337, korolev@nocnt.ru;

**SMIRNOV Vladimir Alexeevich**, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Leading Research Officer of the Research and Educational Center «Nanomaterials and Nanotechnology», Moscow State University of Civil Engineering; Yaroslavskoye hw. 26, Moscow, Russian Federation, 129337, smirnov@nocnt.ru;

**EVSTIGNEEV Alexandr Viktorovich**, postgraduate, Moscow State University of Civil Engineering; Yaroslavskoye hw. 26, Moscow, Russian Federation, 129337, aspirant@nocnt.ru

---

## NANOSTRUCTURE OF MATRICES FOR SULFUR CONSTRUCTIONAL COMPOSITES: METHODOLOGY, METHODS AND RESEARCH TOOLS<sup>2</sup>

---

Complex of operational properties of sulfur-based and sulfur-extended building materials may lead both to economical efficiency of construction and to reduced load on the environment. The feasibility of the sulfur-extended materials is primarily caused by properties, availability and low cost of sulfur. Before the development of building material it is necessary to examine the supramolecular structure of the matrix in detail. Material science of sulfur is still with several «white spots» which have to be filled with sound knowledge and reproducible data. New level of the research in constructional material science can be achieved with help of system analysis. The key prerequisite for successful application of system analysis in material science is the determination of primary interactions which, in turn, define applicable modeling methods. Several investigation methods can be used at the nanoscale level – traditional experimental methods, quantum chemistry modeling, molecular dynamics. The methodology of research depends on objectives and also on acceptable values of time and resource consumption. Requirements for precision and reproducibility, together with demands for new scientific data must also be taken into consideration. In the present work we have presented different strategies of investigation: case for dominance of practice, case for high demands for new scientific data and the case for high demands for precision, reliability and reproducibility. The latest case is the preferable one, and it was used during investigation of the nanostructure of sulfur binder. Three different methods of research were applied: Raman spectroscopy, quantum chemistry simulation and molecular dynamics. It was demonstrated again that broad-

---

<sup>2</sup> This work is supported by the Ministry of Science and Education of Russian Federation, job No 2014/107, project title «Structure formation of sulfur composites: phenomenological and ab initio models»

ly available technical sulfur corresponds to orthorhombic allotrope; at the same time, comparative analysis of the Raman spectra reveals that bending of long sulfur chains in technical sulfur takes place in less constrained conditions. For the quantum chemistry computations three different software tools are used; the capabilities of accompanying pre- and post-processing tools are discussed. It is shown during analysis of quantum chemistry calculations that verification of the experimental Raman spectra should not be performed with results obtained for isolated  $S_8$  molecule. Results of simulation performed for the sulfur crystal are close to the experimental measurements; such correspondence is an important proof of conformity between lattices of real crystal and model. During molecular dynamics simulations it is found that such methods can successfully be used only on the spatial scales starting from 10 nm, whereas on the lower scale the quantum effects must be taken into account.

**Key words:** nanotechnology, constructional material science, computational chemistry, molecular dynamics.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148)

**T**here is a strong need of advanced building materials in modern civil engineering and special construction. Using the materials with poor operational properties leads to low service life and high operational costs of constructions. In turn, due to low service life of the construction there is an increase of environmental loads; this is because requirements for production of extra amount of building materials.

Both structure and properties of any constructional composite are in great dependence on type of matrix material. Among other promising matrices for composites there are sulfur-based and sulfur-modified ones. High operational properties of sulfur-extended building materials lead to economical efficiency of constructions and reduce load on the environment. For example, application of sulfur-extended paving material [1, 2] allows to increase the mobility of the mix during laying and escalating the values of operational properties – most notably compressive strength and resistance to rutting. The application of such material decreases environmental load in regions near the oil and gas industry enterprises.

The feasibility of the sulfur-extended materials primarily caused by properties, availability and low cost of sulfur. Moreover, there are many

sulfur dumps near the oil industry enterprises. Such dumps consumes a lot of area which otherwise could be occupied by vegetation, contributing to the improvement of the environmental situation. Incorporation of sulfur in bulk building materials contributes to decrease of load to the environment [2]. There are numerous advantages of sulfur composites: cheap binder, quick structure forming, high chemical resistance [3].

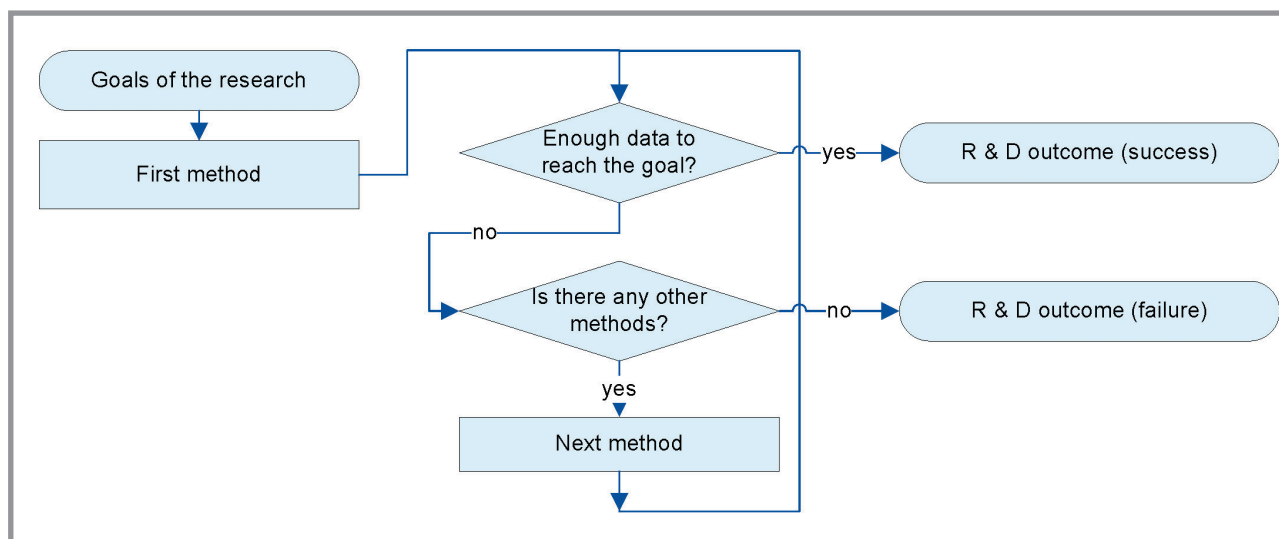
There exist numerous ways to improve the operational properties of concretes based on sulfur. By means of application of polymers distributed on the surface of fine filler it is possible to outcome several drawbacks of the traditional material with thermoplastic matrix [4, 5]. Obviously, nanoscale layer of high-molecular substance significantly alters structure forming process near the phase boundary. But details of supramolecular structure of such intermediate layer are still unknown [6].

Despite the progress which has been made during the last decades in the understanding of the sulfur allotropes, material science of sulfur [7, 8] and sulfur-enhanced composites is still with several «white spots» which have to be filled with sound knowledge and reproducible data. As it already mentioned, the structure of the nanoscale layers at the phase boundaries is of considerable interest. At the same time it is evident that examination of inter-boundary layer must be preceded by deep investigation of sulfur. Of course, a lot of research work is already done. Structure of the most common sulfur allotrope was determined in 1935 [9], authors presented a crystallographic data which is currently in public domain [10]. During the XX century, crystal structure of other sulfur allotropes [11–13], molecular structure of sulfur vapor and structure of sulfur compounds are of interest [7, 8].

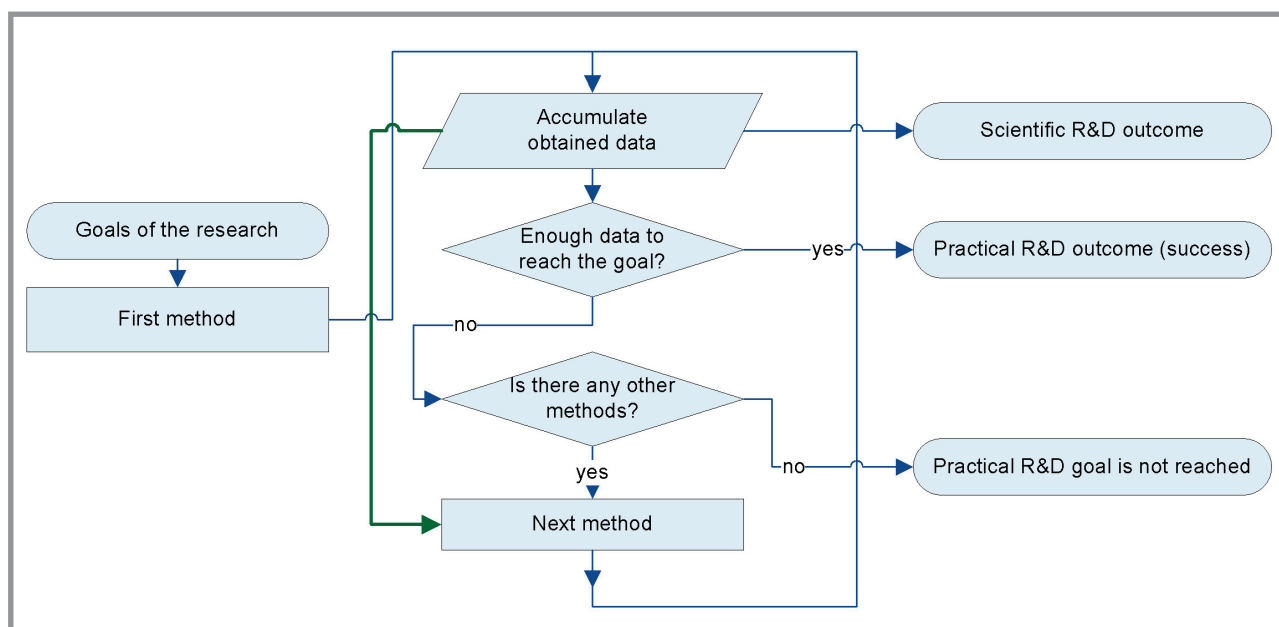
With help of system analysis the new level of the research in constructional material science can be achieved [5, 14, 15]. The prerequisites for successful application of system analysis in material science are already formulated, and the key point is the determination of bounds for spatial scales of interest and corresponding list of possible interactions – which, in turn, define applicable modeling methods [5, 15].

The nanoscale level of the constructional composite is the spatial level where properties of material are considerably affected by size effects [15]. Several investigation methods can be used on this level – traditional experimental methods, quantum chemistry modeling, molecular mechanics etc. The methodology of research can also be different; it depends not only

on «practical» goals of the research (development of the building material with required values of operational properties), but also on allowed time and resource consumption, requirements for precision and reproducibility, demands for new scientific data with high predictive potential (Fig. 1–3).

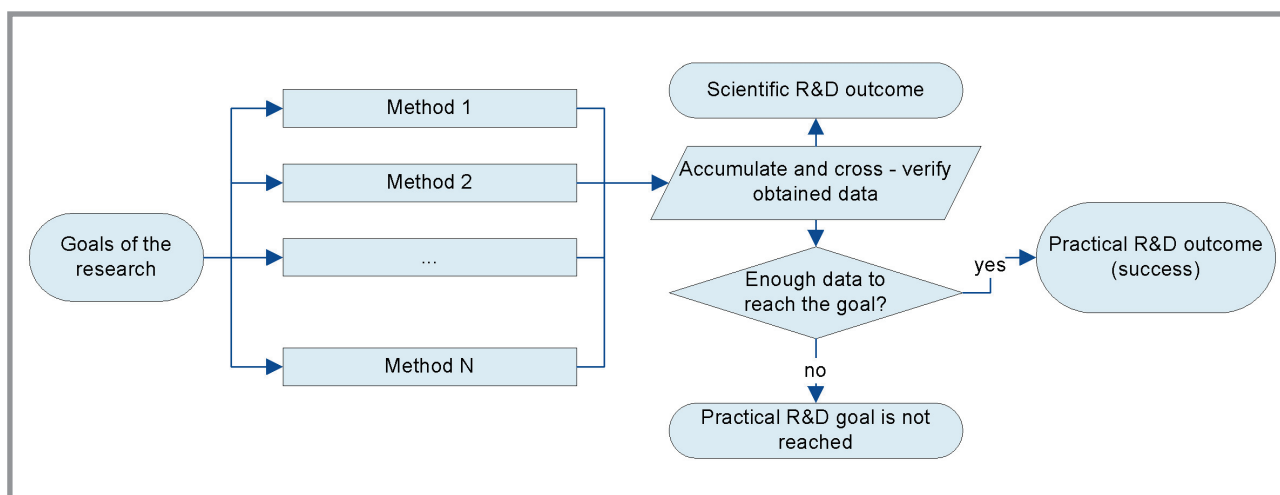


*Fig. 1. Possible methodology of research during investigation of nanostructure in case when practical goal is dominant*



*Fig. 2. Possible methodology of research during investigation of nanostructure in case of higher demands for new scientific data*





**Fig. 3. Possible methodology of research during investigation of nanostructure in case of high demands for precision, reliability and reproducibility**

The scheme on Fig. 1 is the most simple; we just all available methods one by one until the goal is reached or methods are depleted. The results obtained during application of  $n-1$ -th method are not used at all during applying of the  $n$ -th method. This scheme may lead to the lower time and resource consumption if: a) practical goal is dominant; b) the most useful method is known with great assurance. The condition «b» reveals obvious deficiency of the scheme: if useful method is uncertain, then most data obtained during research will be wasted.

The scheme on Fig. 2 is the direct modification of the previous one, and it is made for elimination of the mentioned deficiency. Regardless of the methods' order, all data obtained on the  $n$ -th step will be at least accumulated for further research. In principle, nothing prevents the usage of data obtained on steps  $1...n$  during application of  $n+1$ -th method (green arrow on Fig. 2). Even if the research goal is not reached, there will be a lot of new theoretical and/or experimental data; because of this, scheme on Fig 2 is often used during preparation of qualification works (thesis, dissertations etc.).

Both Fig. 1 and 2 represent sequential type of research. Though scheme on Fig. 1 can easily be parallelized (there is no dependence on data from previous step), such parallelization in average will cause both reduction of time and increase of resource consumption (if proper sorting of methods was performed). This, depending on type and amount of available resource, can be considered either as positive or negative feature.

To eliminate dependence on data from second scheme and allow parallelization, we have to exclude the path indicated by green arrow on Fig. 2. The negative effect of such elimination (inability to use data obtained in previous methods) is compensated by possibility to perform cross-verification of the results, obtained by different methods – if there are more than one method leads to the goal (Fig 3).

In real research work neither of these three schemes are used as is; it is common in practice to combine some parts from different schemes. Some methods (both experimental and theoretic) provide a lot of «scientific» information (IR-, Raman and NMR spectroscopy, adsorptive porometry, XRD, quantum chemistry methods based on density functional theory) which is hard to utilize entirely during applied research. Such methods are often used as a source of data for verification. Outcomes of other methods may be single scalar values (viscosimetry, X-ray scattering, simulation methods based on thermodynamics). Such methods are mostly suitable for routine work, and values obtained are subjects for verification by means of other methods.

Moreover, many methods can be verified in more than one way – for example, results of Raman spectroscopy can be verified by means of density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) calculations; in case of DFT, there can be simulations with different basis and type of self-consistent field; in case of MD, there can be simulations with different pair-wise potential (force field). On the contrary, many methods can be used for verification of others. It is evident from last example that both DFT and MD simulation can be used during verification of Raman spectra; but these methods can also be used for verification of IR spectra and – in case of MD – even macroscopic properties of the building materials [16, 17]. The verification of computational algorithms and numerical software is a separate task not related to the material science; albeit, by means of using different software tools it is possible to assure correctness of the results obtained.

To illustrate the application of scheme #3 we will fit into it the excerpt from real research work concerning structure and properties of nanomodified sulfur-based building materials. Purposes of the research are numerous, but there is a part which involves both experimental (preparation of reference samples, Raman spectroscopy) and numerical (quantum chemistry simulation) subparts.

Examination of the influence of different nanostructuring agents on the properties of sulfur have to be preceded by theoretical model of sulfur

crystal (the quantum mechanics gives relevant equations) and structural models (a lot is already developed in XX century). During experimental studies we are planning to use Raman spectroscopy extensively, thus reference samples were prepared and reference spectral data was obtained. It was stated [15] that software tools for neighbor spatial scales can be utilized during investigation of nanostructure. To justify this statement, both DFT and MD-based simulation algorithms have to be applied. Series of numerical experiments was performed for determination of the applicability, selection of appropriate numerical quantum chemistry method and suitable numerical software for quantum chemistry and MD.

The methods (second column on Fig. 3) are:

1. Raman spectroscopy.
2. Hartree–Fock (SCF) method [18].
3. DFT with generalized gradient approximation [19].

Numerical software:

1. DMol3 quantum chemistry tool [20].
2. CASTEP quantum chemistry tool [21].
3. GAMESS quantum chemistry tool [22].
4. Our special-purpose MD codes [23, 24].

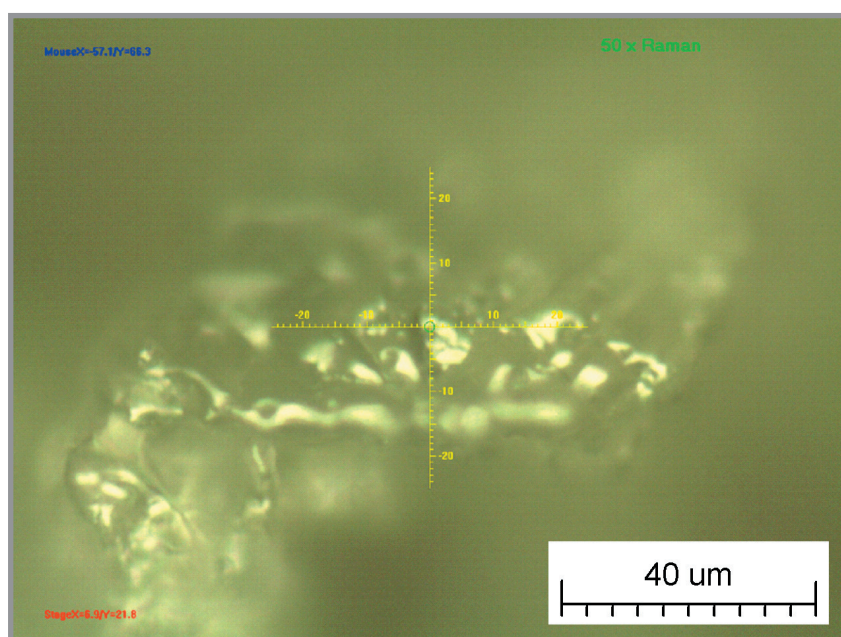
Together with quantum chemistry software we are also using several pre- and post-processing tools [25–28]; the software will be discussed later.

The comparative analysis (third column on Fig. 3) was performed on data obtained in real and numerical experiments. The outcome is basically a decisions concerning applicability of the methods and software tools, by several practical conclusions were also made.

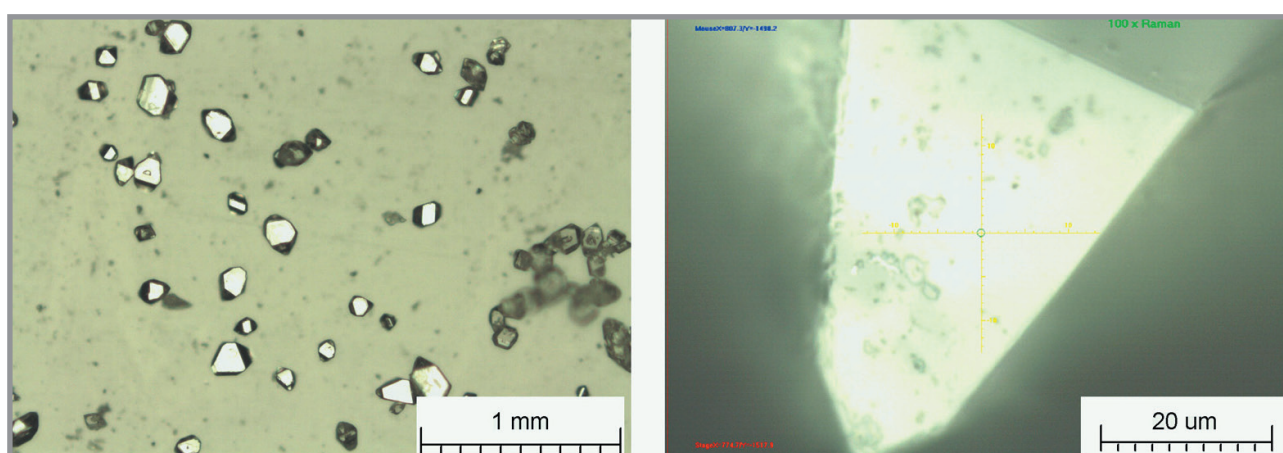
Early in research process we have analyzed the structure of low-cost technical sulfur (Fig. 4) and sulfur crystals (Fig. 5) grown specifically for reference purposes. The primary tool during analysis was Raman spectroscopy. Suitability of this method is due to high Raman activity of sulfur allotropes and sulfur-based compounds. The experimentally obtained spectra are shown on Fig. 6.

The crystals shown on Fig 5 were grown from saturated solution in toluene. Time of growth was 30 min, evaporation rate was  $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$ . The Raman spectra were obtained on SENTERRA spectrometer. The experimental conditions were as follows: room temperature, laser wavelength 532 nm, laser power at the sample 0.2 mW, spectral resolution  $3 \text{ cm}^{-1}$ , acquisition time 1 min, aperture 50  $\mu\text{m}$ .

As it follows from Fig. 6, the Raman spectra of technical sulfur and reference sulfur crystal are almost identical. No toluene peak near  $510\text{ cm}^{-1}$  can be observed, thus spectrum on Fig. 6 (yellow line) is the spectrum of pure orthorhombic sulfur (in fact, the obtained data is in very good conformity with previous experimental works). There is only a small difference in Raman shift and relative intensities between spectra of reference sample and technical sulfur. Intensity of the line at  $50\text{ cm}^{-1}$  is of higher intensity

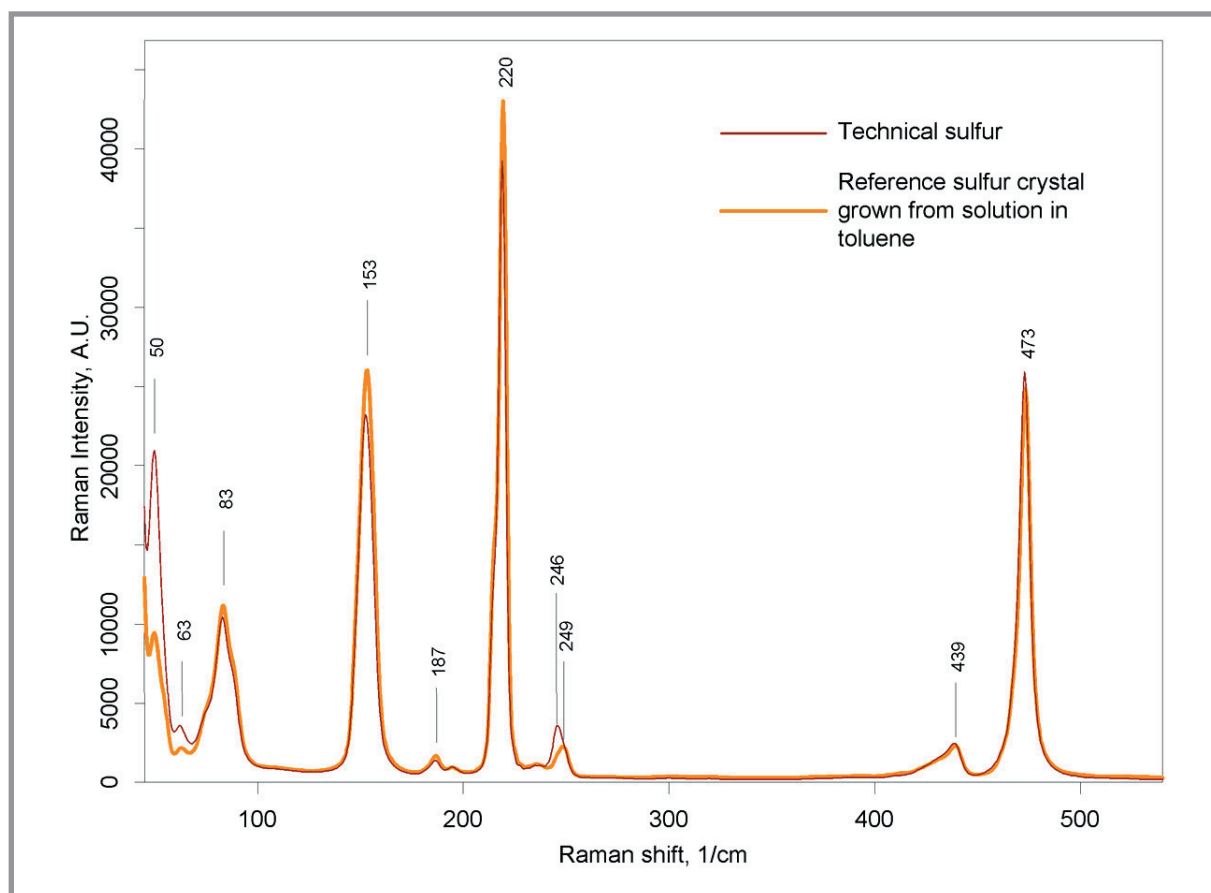


*Fig. 4. Particle of technical sulfur*



*Fig. 5. Sulfur crystals which will be used as reference samples during investigation of nanoscale modification of sulfur binder*





*Fig. 6. Raman spectra of raw technical sulfur and reference sulfur sample*

for technical sulfur; this line corresponds to fundamental component of crystal vibrational symmetry  $a_g$  [29]. Raman shifts for line near  $250\text{ cm}^{-1}$  are slightly different. This line corresponds to the S–S–S bending; since the shift for technical sulfur is lower (corresponds to lower energy), it can be stated that bending of long sulfur chains in technical sulfur takes place in less constrained conditions.

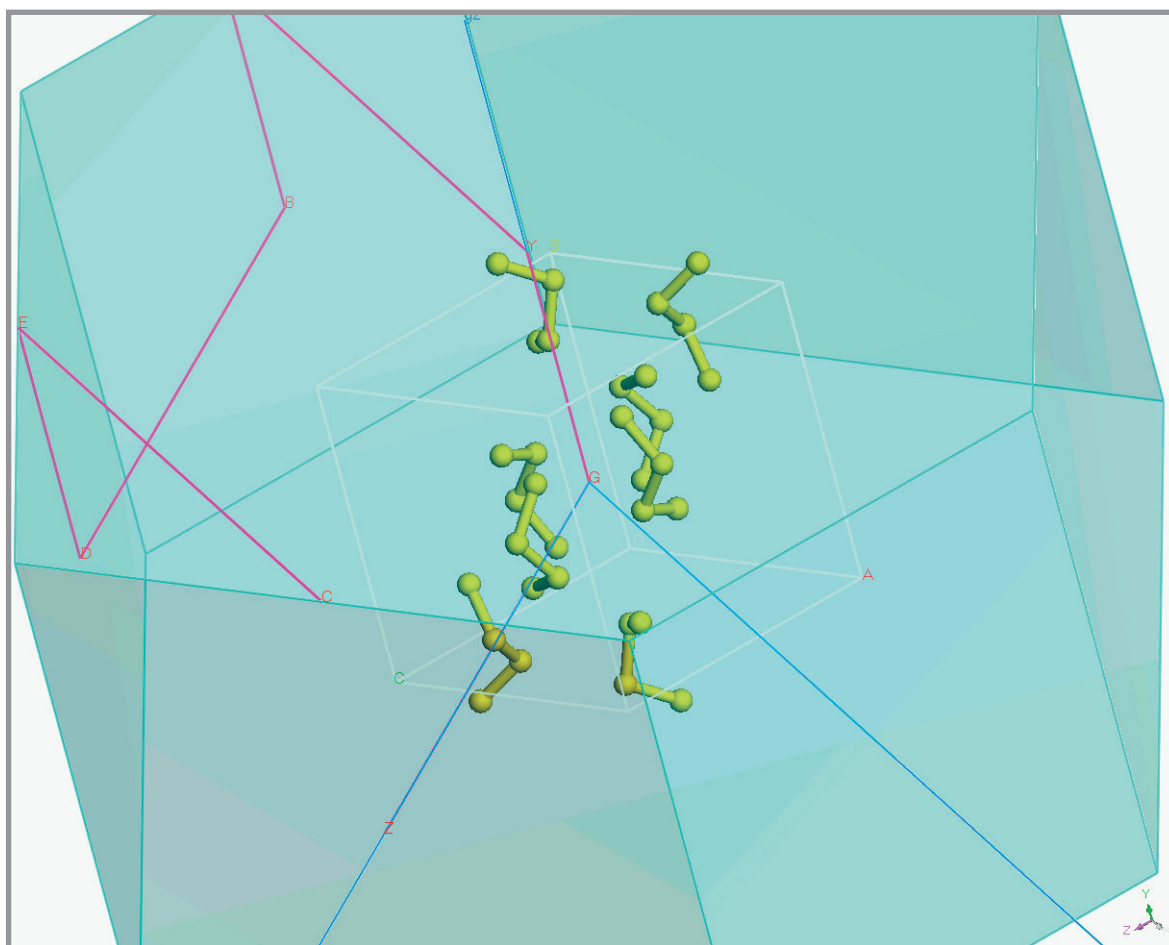
At present, there are many software tools and packages which can be used to perform quantum chemistry computations. Some of them [20, 21] are proprietary and expensive, while the other (for example, [22]) are open-source and available for anyone at no cost.

The DMol<sup>3</sup> and CASTEP tools are integrated in BIOVIA Materials Studio – integrated environment for computational materials science. This integrated environment can be used in advanced research of various materials, including building materials; there are modules not only for quantum chemistry, but also for MD and other simulations. Integrated environment



includes tools for pre- and post-processing, including molecular and crystal construction and visualization (Fig. 7). The price of the perpetual license for environment with all modules is tens of thousands euro; probably, this is the limiting factor.

As a rule, open-source scientific software (including our code [23] for MD simulation) is designed with so-called «UNIX Way» in mind – only one specific task is implemented (for example, solver for DFT or MD), and for solution of other tasks researcher must rely on different software tools. The GAMESS [22] is pure quantum chemistry solver which must be controlled from command line, with text input files of specific format. Pre- and post-processing tasks have to be solved with different tools. This can be difficult at first, and often requires deep knowledge of POSIX operating systems. Nevertheless, such an approach for numerical simulation is broadly accepted in science.



*Fig. 7. Visualization of orthorhombic sulfur crystal in BIOVIA Materials Studio*

Selection of accompanying tools is the matter of choice and individual preferences. The Jmol [25] is a quite simple tool and can be used only for visualization (Fig. 8) of molecular structures (strictly speaking, there is a tool for geometry optimization, but this tool is of relatively low usefulness).

The PyMOL [26] molecular graphics system (Fig. 9) can be used not only for visualization (still images rendered interactively with OpenGL and offline with raytracing; animations can be produced), but also for molecular editing. Visualization tools in PyMOL allow to produce detailed high-quality images; covers of «Nature» journal are the places where these images are usually reside.

The next two quantum chemistry software tools – Gabedit [27] and Avogadro [28] – are very useful because they directly implement pre-processing to GAMESS input file (and many other input formats, too; Fig. 10, 11).

Computing of Raman data with GAMESS is multi-step process. If the geometry (atomic structure) is build manually, the geometry optimization step is required. Then, hessian matrix have to be obtained during «RUNTYP=Hessian» computation pass. The last stage is

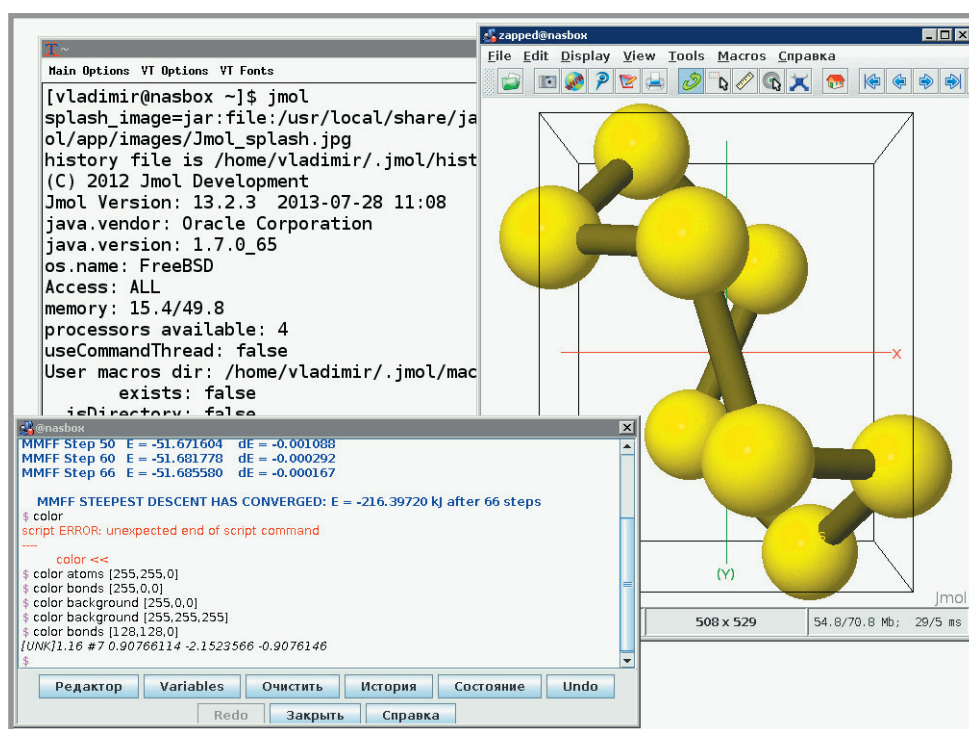


Fig. 8. Jmol main window: visualization of  $S_8$  molecule

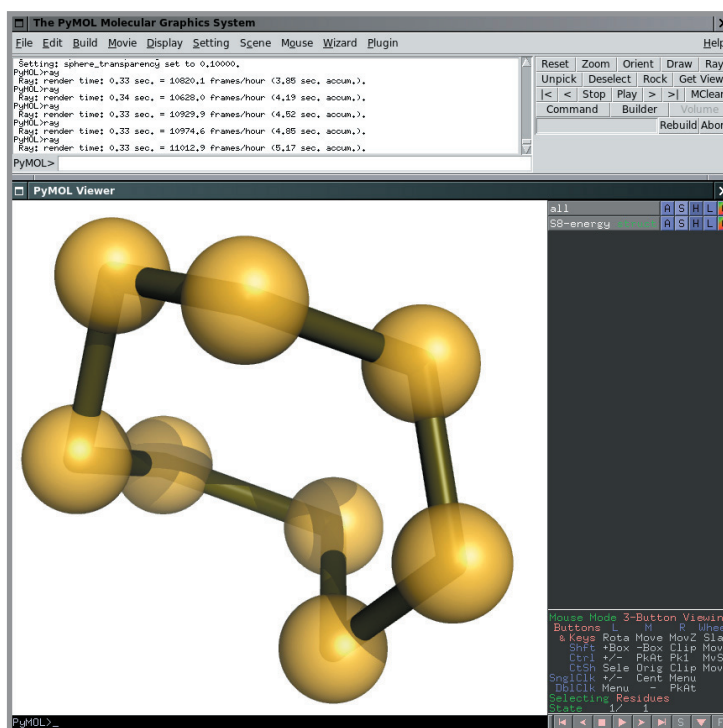


Fig. 9. PyMOL console and main window with raytraced image

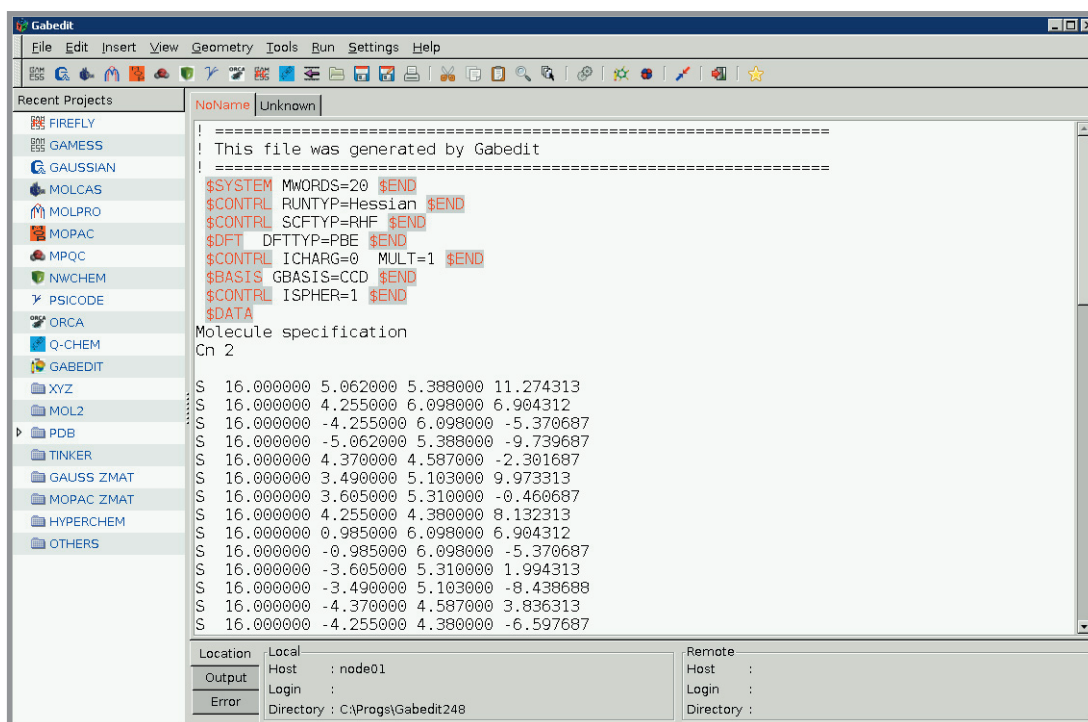
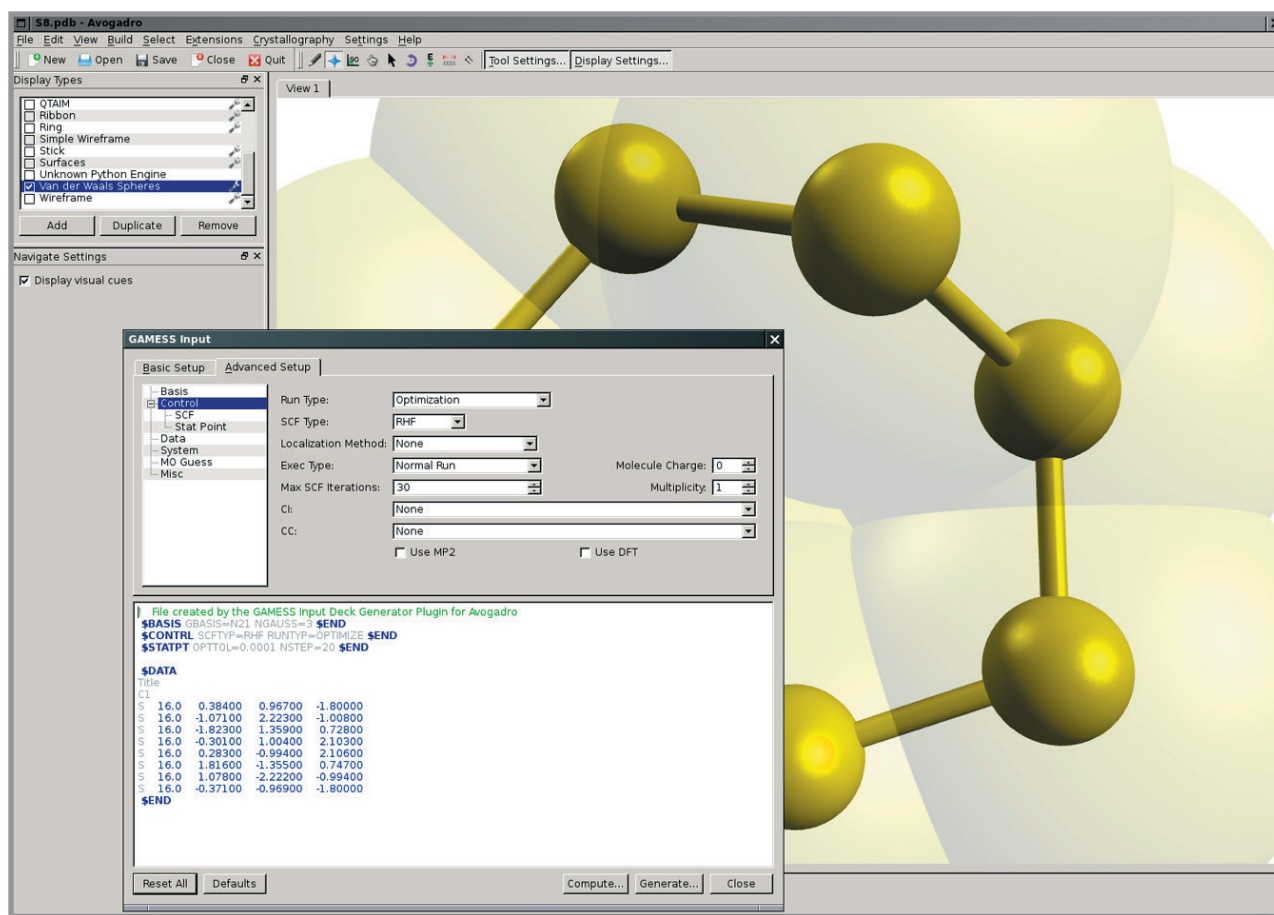


Fig. 10. Gabedit main window with generated GAMESS input file



*Puc. 11. Avogadro main window (interactive OpenGL visualization) and dialog window for GAMESS input file creation*

«RUNTYP=Raman» pass for input file with «\$HESS» matrix extracted from output of the previous stage.

The results of quantum chemistry calculations of Raman activities (not intensities; activities are independent from both temperature and excitation wavelength) for isolated S<sub>8</sub> molecule (DM, GAMESS) and orthorhombic sulfur crystal (CAS) are summarized in Table 1. Intensity corresponding to second column is shown on Fig 12.

As it follows from Table 1 and Fig. 12, the values of Raman shifts for isolated S<sub>8</sub> molecule very roughly correspond to the shifts of sulfur crystal. The computed frequencies for three low-energy modes are close to each other and to the experimental data. Modes #4, 6, 10 and 11 either do not correspond to any degree of freedom in crystal or Raman inactive. Intensities of high-frequency modes (Fig. 12), when calculated from Table 1, do not correspond to the intensities of real spectrum (Fig. 6). Results of simula-

Table 1

**Raman activities for isolated S<sub>8</sub> molecule  
and orthorhombic sulfur crystal**

Mo- de #	DM		GAMESS		CAS		Experimental	
	Freq., cm <sup>-1</sup>	Act, A.U.	Freq., cm <sup>-1</sup>	Act, A.U.	Freq., cm <sup>-1</sup>	Act, A.U.	Freq., cm <sup>-1</sup>	Act, A.U.
1	–	–	50.98	8710	51.47	9643	50.00	8883
2	63.10	5046	64.00	5760	60.45	3574	65.00	2017
3	83.40	3757	80.98	3710	85.14	4587	83.00	10980
4	142.70	13786	142.60	13580	–	–	–	–
5	157.40	6523	156.54	10780	154.89	15794	153.00	26022
6	171.00	15246	172.87	9810	–	–	–	–
7	190.60	2752	191.61	3970	192.45	4975	187.00	1370
8	224.50	4630	224.73	18380	224.89	17683	220.00	43040
9	267.90	5911	265.31	8880	258.11	6749	250.00	2047
10	362.60	3863	360.15	11980	–	–	–	–
11	420.20	3580	423.52	17530	–	–	–	–
13	443.20	27736	444.10	33840	445.67	7918	439.00	2191
14	461.20	22116	463.18	28450	471.27	25948	473.00	24862

tion performed for the crystal (fourth column of Table 1) are much close to the experimental measurements. Such correspondences (along with XRD data) are important proofs of conformities between unknown lattice of real crystals (or molecular structure) and model of the lattice which is used during quantum chemistry simulation.

Concerning nanostructure of the composite, the quantum chemistry methods are methods from «lower» spatial level; on the upper levels MD methods dominate. Such methods can be successfully used for modeling the nanostructure of sulfur composites.

Both for numerical solution of MD equations and for visualization of the simulation results the software [23] was used. The algorithm of simulation was previously described in [24].



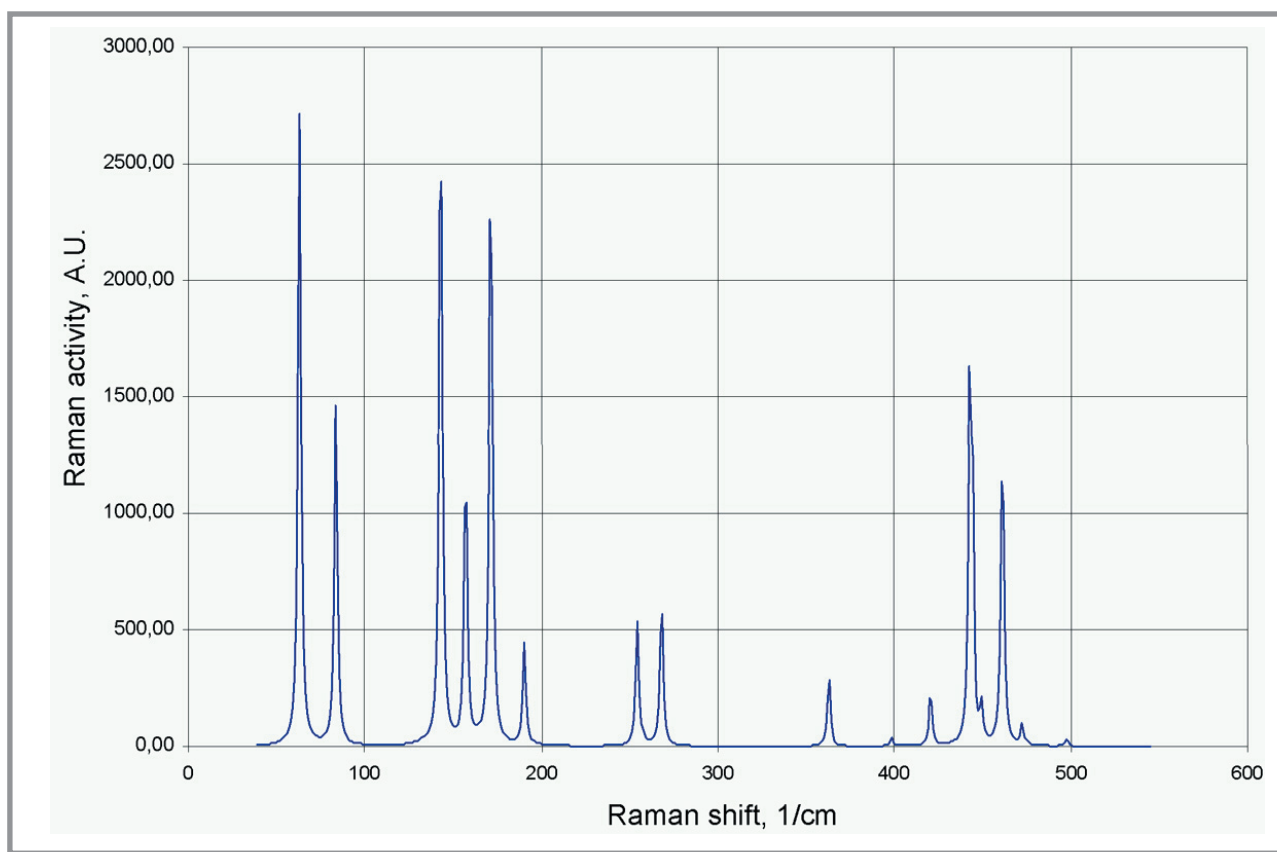


Fig. 12. Raman activity for isolated  $S_8$  molecule

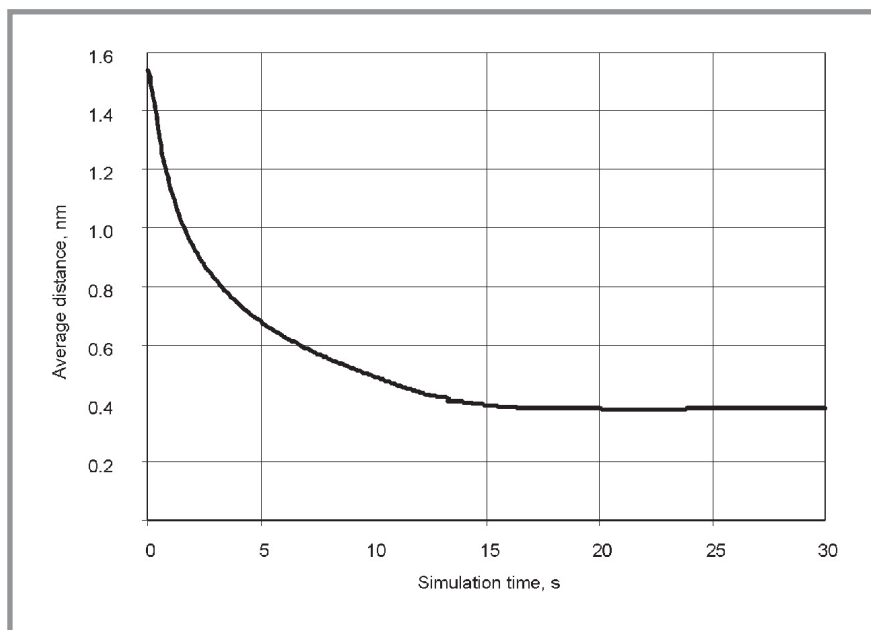
The geometry and thermodynamics of filled sulfur-based binder allow do determine [30] parameters of the pair-wise potential in equation which is used as a model of the system:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - k_i(\dot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{v}_i) = \nabla U_i, \quad i = \overline{1, N}, \quad (1)$$

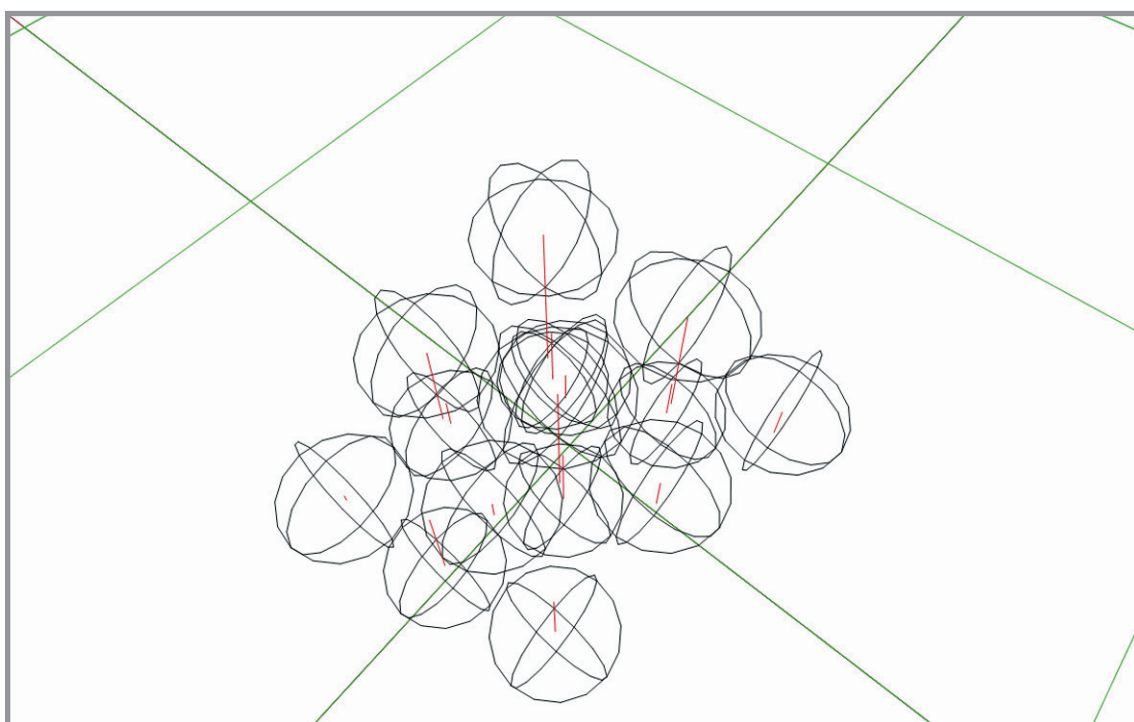
where  $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  – mass and position of the  $i$ -th particle,  $k$  – factor of dissipation,  $\mathbf{v}_i$  – velocity of the environment at the point  $\mathbf{r}_i$ ,  $U_i$  – potential at the point  $\mathbf{r}_i$ .

The model (1) can be transformed into the set of  $6N$  first-order ordinary differential equations (where  $N$  is a number of particles) and then solved numerically. For the solution of the system we have used embedded Runge-Kutta method. During modeling, the Lennard-Jones form of pair-wise potential was used.

The results of simulation of the structure formation are presented on Fig 13 and 14.



*Fig. 13. Average distance between atoms*



*Fig. 14. Fragment of the modeled system (Van der Waals spheres)*

Similar simulations were previously performed during investigation of cluster-forming process in sulfur and epoxy composites. The obtained results were in good agreement with experimental data.

As it follows from Fig. 13 and 14, adequacy of modeling on the nanoscale level decreases if quantum effects are not taken into account: the asymptotic value of average distance between sulfur atoms is about twice as large as real value (both for  $S_8$  molecule and sulfur crystal this distance is near 0.2 nm). It is clear from Fig. 14 that Van der Waals spheres do not even crossing with each other; this is, definitively, wrong. Thus, while molecular dynamics can successfully be used on the spatial scales starting from 10 nm, on the lower scale the quantum effects must be taken into account.

---

**DEAR COLLEAGUES!****THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Korolev E.V., Smirnov V.A., Evstigneev A.V.* Nanostructure of matrices for sulfur constructional composites: methodology, methods and research tools. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 106–148. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148)

*Contact information***e-mail: [info@nocnt.ru](mailto:info@nocnt.ru)**

### References:

1. *Kiselev D.G., Korolev E.V., Smirnov V.A.* Structure formation of sulfur-based composite: the model. *Advanced Materials Research*. 2014, Vol. 1040, pp. 592–595. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.592
2. *Gladkikh V.A., Korolev E.V., Smirnov V.A.* Modeling of the sulfur-bituminous concrete mix compaction. *Advanced Materials Research*. 2014, Vol. 1040, pp. 525–528. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.525
3. *Korolev E.V., Kiselev D.G., Smirnov V.A.* Kinetics of Destruction of Nanomodified Sulfur Composites. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2013, Vol. 5, no. 6, pp. 31–43. Available at: [http://nanobuild.ru/en\\_EN/](http://nanobuild.ru/en_EN/) (Accessed 30 Nov 2014).
4. *Korolev E.V., Bazhenov Ju.M., Albakasov A.I.* Radiation-protective and Chemical Resistant Sulfur Construction Materials. Penza-Orenburg: IPK OGU, 2010. 364 p.
5. *Korolev E.V., Samoshin A.P., Smirnov V.A., Koroleva O.V., Grishina A.N.* Methods and synthesis algorithms of new-generation radiation-protective materials. Penza: PGUAS, 2009. 132 p. (in Russian)
6. *Smirnov V.A., Korolev E.V.* Nanomodified Epoxy Composites. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, no. 4, pp. 61–69. Available at: [http://www.nanobuild.ru/en\\_EN](http://www.nanobuild.ru/en_EN) (Accessed 30 Nov 2014). (In Russian)
7. *Steudel R.* Elemental Sulfur and Sulfur-rich compounds I. Berlin: Springer, 2003. 227 p.
8. *Steudel R.* Elemental Sulfur and Sulfur-rich compounds II. Berlin: Springer, 2003. 269 p.
9. *Warren B.E., Burwell J.T.* The Structure of Rhombic Sulphur. *Journal of Chemical Physics*. 1935, no. 3, pp. 6–8.
10. Crystallography Open Database: Information card for 1011160. [Electronic source] / URL: <http://www.crystallography.net/1011160.html?cif=1011160> (Accessed 30 Nov 2014)
11. *Watanabe Y.* The Crystal Structure of Monoclinic Gamma-sulfur Locality: Synthetic. *Acta Crystallographica, Section B*. 1974, Vol. 30, pp. 1396–1401.
12. *Gallacher A.C., Pinkerton A.A.* A Redetermination of Monoclinic  $\gamma$ -sulfur. *Acta Crystallographica Section C*. 1993, Vol. 49, pp. 125–126.
13. *David W.I.F., Ibberson R.M., Cox S.F.J., Wood P.T.* Order-disorder Transition in Monoclinic Sulfur: a Precise Structural Study by High-resolution Neutron Powder Diffraction. *Acta Crystallographica, Section B*. 2006, Vol. 62, pp. 953–959.
14. *Proshin A.P., Danilov A.M., Garkina I.A., Korolev E.V., Smirnov V.A.* Synthesis of Special-purpose Building Materials on the Base of System Analysis. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2003, no. 7, pp. 43–47. (in Russian)

15. *Smirnov V.A., Korolev E.V., Evstigneev A.V.* The review of the modeling methods and numerical analysis software for nanotechnology in material science. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 5, pp. 34–58. Available at: [http://nanobuild.ru/en\\_EN/](http://nanobuild.ru/en_EN/) (Accessed 30 Nov 2014). – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-34-58](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-34-58)
16. *Korolev E.V., Smirnov V.A., Proshin A.P., Danilov A.M.* Modeling of Evolution of Liophobic Disperse Systems. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2004, no. 8, pp. 32–38. (in Russian)
17. *Proshin A.P., Danilov A.M., Korolev E.V., Smirnov V.A.* Kinetic model of the flocculation in low-viscosity disperse systems. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2003, no. 4, pp. 53–57. (in Russian)
18. *Hartree D.* The calculation of atomic structures. Wiley, 1957. 181 p.
19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996, Vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868
20. *Delley B.* DMol<sup>3</sup> DFT Studies: from Molecules and Molecular Environments to Surfaces and Solids. *Computational Materials Science*. 2000, Vol. 17, no. 2–4, pp. 122–126.
21. *Segall M.D., Lindan Ph.J.D., Probert M.J., Pickard C.J., Hasnip P.J., Clark S.J., Payne M.C.* First-principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, Vol. 14, no. 11, pp. 2717–2744.
22. Gordon Group/GAMESS. <http://www.msg.ameslab.gov/gamess> (Accessed 30 Nov 2014)
23. LibV framework library [Электронный ресурс] / URL: <http://libv.org> (Accessed 30 Nov 2014)
24. *Smirnov V.A., Korolev E.V., Inozemtcev A.S.* Dynamic Simulation of Nanoscale Systems. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, no. 3, pp. 26–34. Available at: [http://www.nanobuild.ru/en\\_EN/](http://www.nanobuild.ru/en_EN/) (Accessed 30 Sep 2014). (In Russian)
25. Jmol: an Open-source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. [Электронный ресурс] / URL: <http://www.jmol.org> (Accessed 30 Nov 2014)
26. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.5.0.4 Schrodinger, LLC. [Электронный ресурс] / URL: <http://www.pymol.org> (Accessed 30 Nov 2014)
27. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.* Avogadro: an Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *Journal of Cheminformatics*. 2012, Vol. 4, no. 1, pp. 101–117.
28. *Allouche A.R.* Gabedit – A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *Journal of Computational Chemistry*. 2011, Vol. 32, no. 1, pp. 174–182.
29. *Venkateswarlu K.* Raman Spectrum of Sulfur. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A*. 1940, Vol. 12, no. 5, pp. 453–461.
30. *Proshin A.P., Danilov A.M., Korolev E.V., Smirnov V.A.* Dynamical Models of Cluster Formation in Composites: Limiting Systems. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2003, no. 3, pp. 32–38. (in Russian)