Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Grzegorz Pałka
Nr albumu: 1052542

Zbadanie procesów fizykochemicznych prowadzących do fragmentacji molekuł organicznych w krysztale beta-karotenu bombardowanego pociskami C_{60} i Ar_{872}

Praca magisterska
na kierunku fizyka doświadczalna

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Zbigniewa Postawy
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Kraków 2017

Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Kraków, dnia

Podpis autora pracy

Oświadczenie kierującego pracą

Potwierdzam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i kwalifikuje się do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu zawodowego.

Kraków, dnia

Podpis kierującego pracą

Spis treści

Wstęp . . . 1

1. Rozpylanie . . . 2

1.1. Teoretyczne modele rozpylania jonami . . . 3

1.1.1. Liniowa kaskada zderzeń . . . 3

1.1.2. Rozpylanie nieliniowe . . . 4

1.2. Rozpylanie substancji organicznych . . . 4

1.3. Pociski wieloatomowe . . . 5

2. Symulacje komputerowe . . . 10

2.1. Dynamika molekularna . . . 11

2.1.1. Ograniczenia metody i stosowane przybliżenia . . . 12

2.2. Potencjały oddziaływania . . . 14

2.2.1. Potencjał Lennarda-Jonesa . . . 14

2.2.2. KrC . . . 15

2.2.3. Połączenie potencjałów Lennarda-Jonesa i KrC . . . 15

2.2.4. AIREBO . . . 15

3. Opis układu . . . 17

3.1. Parametryzacja potencjałów . . . 17

3.2. Pociski C_{60} i Ar_{872} . . . 18

3.3. Kryształ β-karotenu . . . 19

3.4. Program SPUT2006 i parametry symulacji . . . 21

3.4.1. Parametry symulacji . . . 21

3.4.2. Energia procesów nieelastycznych . . . 22

4. Analiza wyników . . . 24

4.1. Wirtualny detektor . . . 24

4.2. Współczynniki rozpylania . . . 24

4.3. Przebieg symulacji . . . 25

4.4. Fragmentacja . . . 28

4.4.1. Charakterystyczne fragmenty . . . 28

4.4.2. Stopień fragmentacji . . . 32

4.4.3. Moment tworzenia fragmentów . . . 33

4.4.4. Miejsce tworzenia fragmentów 35
4.5. Zagnieżdżenie atomów pocisku w próbce 40
5. Podsumowanie 41
Bibliografia 42

Podziękowania

Chciałbym podziękować mojemu promotorowi prof. dr hab. Zbigniewowi Postawie za zaufanie, wyrozumiałość, cierpliwość i pozytywne nastawienie do mojej pracy. Dziękuję również moim współpracownikom: Michałowi Kańskiemu, Dawidowi Maciążkowi i Pawłowi Wiśniewskiemu za merytoryczną pomoc i zapewnianie dobrej atmosfery pracy. Dziękuję mojej rodzinie za to, że miałem możliwość studiowania. Podziękowania należą się również wielu osobom, których imiona i nazwiska nie zmieściłyby się na tej stronie, za dodawanie otuchy w trudnych chwilach i pomoc w przezwyciężeniu trudności, jakich doświadczyłem w trakcie moich studiów.

Wstęp

Badania powierzchni materiałów są wykonywane zarówno na potrzeby prac naukowych, jak i przemysłu. Wśród metod badania powierzchni, silną pozycję zajmuje spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS). Technika SIMS wykorzystuje proces rozpylania do analizy składu i stanu powierzchni badanego materiału.

Badanie substancji organicznych przy pomocy spektrometrii masowej jonów wtórnych z wykorzystaniem pierwotnie dostępnych wiązek (głównie jednoatomowych) było mocno ograniczone. Jest to spowodowane między innymi fragmentacją molekuł organicznych podczas rozpylania. Silna fragmentacja molekuł organicznych może znacząco utrudnić analizę spektrów masowych otrzymanych metodą SIMS.

W ostatnich latach rozwój technologiczny umożliwił produkcję nowego narzędzia dla spektrometrii masowej jonów wtórnych. Mianowicie dział generujących wiązki cząstek wieloatomowych, między innymi klasterów gazowych oraz fullerenów. Ten rozdaj wiązek otworzył możliwość zastosowania metody SIMS do badania coraz bardziej złożonych substancji organicznych.

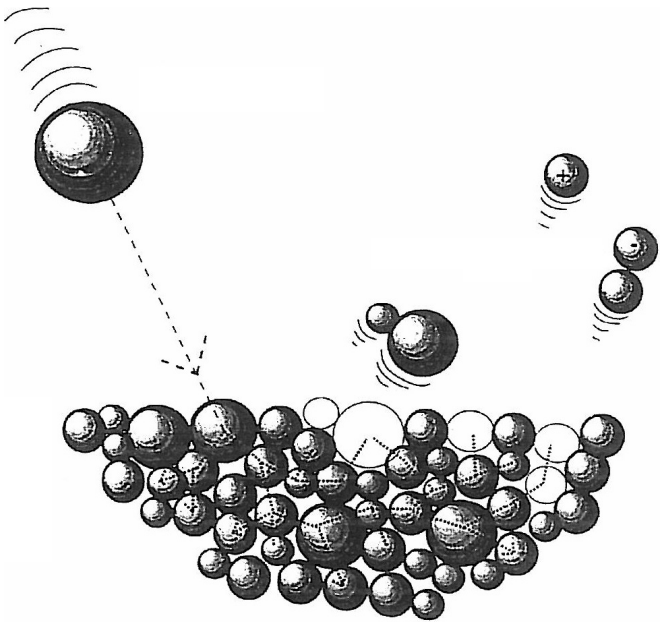
Wielu zjawisk zachodzących podczas rozpylania nie można uchwycić przy pomocy eksperymentów lub analitycznych modeli teoretycznych. Dlatego proces rozpylania jest tematem wielu badań stosujących symulacje komputerowe. Modelowanie układów fizycznych przy pomocy programów komputerowych pozwala rzucić światło na mikroskopowy obraz oddziaływania wiązki z próbką.

W tej pracy analizie zostały poddane wyniki symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej procesu bombardowania kryształu β-karotenu przez pociski C_{60} i Ar_{872}. Celem niniejszej pracy było zbadanie procesów fizykochemicznych prowadzących do fragmentacji molekuł β-karotenu w wyniku uderzenia w nie pocisków wieloatomowych. W doświadczeniach z tego typu układami zauważono, że większość powstałych podczas uderzenia fragmentów jest rozpylana [1]. Ta praca podejmie próbę odpowiedzi na pytanie: „Dlaczego tak się dzieje?”. Ponadto wykonana zostanie analiza porównawcza pocisku fullerenowego i klastera gazowego w kontekście ich zastosowania do badania materiałów organicznych techniką SIMS.

1. Rozpylanie

Rozpylanie, to proces prowadzący do wyrzucenia cząstek z materiału, na skutek uderzenia w jego powierzchnię rozpędzonej cząstki, nazywanej pociskiem. Wydajność rozpylania określana jest przy pomocy współczynnika rozpylania (sputtering yield Y), który zdefiniowany jest jako średnia liczba atomów usuniętych przez pocisk z bombardowanej próbki, nazywanej również tarczą. Rozpylanie znalazło zastosowanie między innymi do modyfikowania powierzchni materiałów, jak również badania powierzchni ciał stałych i struktur na ich powierzchniach.

Skład, parametry oraz ilość cząstek wyemitowanych w wyniku uderzenia pocisku w tarczę zależą od składu i stanu chemicznego rozpylanej substancji. Dlatego możliwe jest badanie składu chemicznego materiałów poprzez spektrometrię mas cząstek wyemitowanych w wyniku bombardowania powierzchni pociskami. Akwizycja widma (spektrum) masowego polega na detekcji liczby jonów w funkcji ich stosunku masy do ładunku elektrycznego. Jest to możliwe dzięki temu, że część rozpylonych cząstek jest zjonizowana. Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS - *Secondary Ion Mass Spectrometry*) to technika badania składu chemicznego materiałów poprzez analizę widma masowego rozpylonych jonów (wtórnych), w której w roli pocisku używane są jony (pierwotne). Przebieg procesu rozpylania jonem monoatomowym ilustruje rysunek 1.1.



Rysunek 1.1. Wizualizacja procesu rozpylania jonem. Puste okręgi oznaczają pozycje rozpylonych atomów przed uderzeniem. Strzałki symbolizują kierunki przekazu energii kinetycznej pocisku. Źródło [2].

1.1. Teoretyczne modele rozpylania jonami

Pierwotny jon wytraca swoją energię poprzez elastyczne oddziaływanie z atomami tarczy oraz poprzez nieelastyczne oddziaływanie z elektronami tarczy. Udział tych procesów w dyssypacji energii wolnych ($v \ll v_0 \approx 2\ 187\ 690$ m/s - prędkość Bohra), ciężkich atomów pozwala oszacować teoria LSS [3]. Według tej teorii, średnia energia zdeponowana do struktury elektronowej bombardowanego materiału ($\bar{\eta}$) jest dana równaniem [4]:

$$\bar{\eta}(E) = \frac{8}{7} E^{3/2} E_c^{-1/2}, \tag{1.1}$$

gdzie E - energia kinetyczna atomu pocisku (w kiloelektronowoltach), a E_c - energia atomu pocisku (w kiloelektronowoltach) odpowiadająca wartości $4,75$ zredukowanej energii Lindcharda danej równaniem [5]:

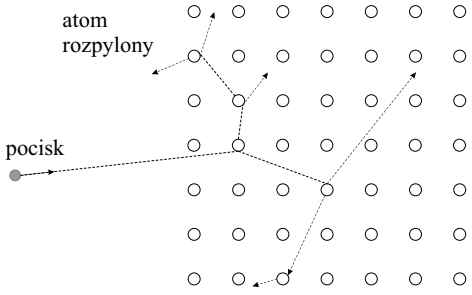
$$\varepsilon = \frac{32,53 M_2 E}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}, \tag{1.2}$$

gdzie M_1, M_2 - masy w jednostkach masy atomowej atomu pocisku i atomu materiału, a Z_1, Z_2 - liczby atomowe atomu pocisku i atomu materiału. Równanie (1.1) obowiązuje dla $E \ll E_c$. Równania (1.1) oraz (1.2) zostaną wykorzystane w rozdziale 3.

Atomy tarczy, rozpędzone przez zderzenie z pierwotnym jonem, mogą zderzać się z kolejnymi atomami tarczy, te z następnymi, i tak dalej. W wyniku rozwoju takiej kaskady zderzeń, atomy bombardowanego materiału mogą uzyskać prędkość w kierunku nad powierzchnię oraz energię kinetyczną wystarczającą do przezwyciężenia wiązania powierzchniowego, co prowadzi do ich rozpylenia. Ładunek elektryczny oraz stan energetyczny wyemitowanych cząstek zależy od właściwości bombardowanego materiału oraz parametrów pocisku. Nie istnieje jednak ogólna teoria opisująca procesy prowadzące do jonizacji oraz wzbudzenia rozpylonego materiału [2].

1.1.1. Liniowa kaskada zderzeń

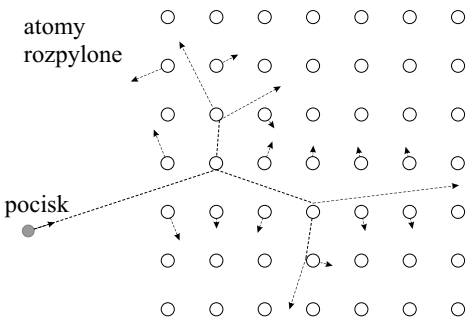
Model liniowej kaskady zderzeń [6] opiera się na założeniu, że zderzenia międzyatomowe są niezależnymi kwazi-elastycznymi procesami dwuciałowymi, przy czym jedno z ciał było w spoczynku przed zderzeniem. Przybliżenie to jest poprawne jeżeli gęstość energii zdeponowanej przez pocisk w materiale jest mała. Przewidywany przez ten model współczynnik rozpylania jest proporcjonalny do energii zdeponowanej przez pocisk blisko powierzchni tarczy. Energia zdeponowana głębiej może powodować uszkodzenia materiału, lecz nie prowadzi do rozpylania. Rozwój liniowej kaskady zderzeń ilustruje rysunek 1.2.



Rysunek 1.2. Ilustracja rozwoju liniowej kaskady zderzeń.

1.1.2. Rozpylanie nieliniowe

Jeżeli gęstość energii zdeponowanej przez pocisk w materiale jest wystarczająco duża, to w wyniku rozwoju kaskady, zderzenia będą zachodziły między poruszającymi się atomami. Wtedy założenie modelu liniowej kaskady zderzeń nie jest spełnione, a współczynnik rozpylania jest większy niż ten model przewiduje. Takie warunki zidentyfikowano po raz pierwszy podczas bombardowania powierzchni pociskami złożonymi z dwóch i więcej atomów złota [7]. Do opisania procesów nieliniowych zachodzących w takich układach stosuje się miedzy innymi model spike'u termicznego czy model fali uderzeniowej [2, 8]. Rozwój nieliniowej kaskady zderzeń ilustruje rysunek 1.3.



Rysunek 1.3. Ilustracja rozwoju nieliniowej kaskady zderzeń.

W modelu spike'u średnią energię przypadającą na atom w danym obszarze nazywa się „temperaturą". Jest to skrót myślowy, ponieważ rozpylany układ nie jest w stanie równowagi termodynamicznej. Jeżeli w „gorącym" obszarze, tak zdefiniowany parametr „temperatury" przekracza energię wiązania powierzchniowego, to następuje wzrost efektywności rozpylania [8]. Model Sigmunda i Claussena pozwala opisać rozpylanie materiałów złożonych z atomów jednego pierwiastka [9]. Współczynnik rozpylania przewidywany przez ten model dla pocisku o energii E składającego się z n identycznych atomów spełnia następujące równanie:

$$Y = nY_{lin}(E/n) + Y_{th}, \tag{1.3}$$

gdzie Y_{lin} - współczynnik rozpylania pocisku jednoatomowego w modelu liniowej kaskady zderzeń, a Y_{ht} - składowa „termiczna".

1.2. Rozpylanie substancji organicznych

Substancje organiczne złożone są z atomów połączonych wiązaniami chemicznymi w molekuły. Opisane wyżej modele analityczne, o ile nadają się do opisu rozpylania kryształów np. metali czy półprzewodników, zawodzą w opisie procesów zachodzących podczas rozpylania substancji złożonych z cząsteczek. Prace doświadczalne wraz z symulacjami komputerowymi pozwoliły na zbadanie niektórych fenomenów rozpylania związków organicznych.

Atomy, które zostały wprawione w ruch w wyniku uderzenia pocisku w powierzchnię, ale nie zostały wyemitowane, mogą nie wrócić na miejsca, w których znajdowały się przed uderzeniem. Równocześnie, istniejące wiązania między atomami w rozpylanym materiale mogą

zostać zerwane, a nowe wiązania mogą zostać utworzone. Jeżeli rozpylana substancja złożona jest z molekuł, to może nastąpić rozrywanie wiązań wewnątrz nich. Taki proces nazywany jest fragmentacją.

Oderwanie części molekuły może wystąpić albo na skutek bezpośredniego zderzenia atomów, albo na skutek dyssypacji energii wewnętrznej molekuł wzbudzonych w wyniku bombardowania. Dyssypacja energii może zachodzić poprzez rozrywanie łańcucha lub wyrzucanie atomów [2]. Powstałe wskutek uderzenia pocisku fragmenty mogą zostać rozpylone lub pozostać w próbce. Co więcej, jeżeli jony pierwotne uderzają w miejsce, w którym pozostały fragmenty po poprzednich uderzeniach, to może dochodzić do rozbijania fragmentów na jeszcze mniejsze części i dalsze modyfikacje struktury chemicznej próbki. Proces ten może prowadzić do zaniku sygnału molekularnego w ciągu bombardowania. Energia pierwotnego jonu stracona na fragmentację i wzbudzanie molekuł tarczy, nie prowadzi do rozpylania [10].

Procesem odwrotnym do fragmentacji jest tworzenie nowych wiązań pomiędzy molekułami, nazywany fragmentacją (cross-linking) oraz pomiędzy fragmentami molekuł, nazywany rekombinacją. Sieciowanie może prowadzić do zmniejszenia współczynnika rozpylania [2]. Sieciowanie występuje głównie pomiędzy molekułami z niewysyconym podwójnym wiązaniem między atomami węgla. Opisywany w tej pracy β-karoten posiada takie wiązanie.

Różnica pomiędzy widmem masowym cząstek rozpylonych z miejsca zmodyfikowanego uderzeniem, a widmem masowym cząstek rozpylonych z nienaruszonej powierzchni może być spowodowana również implantacją atomów pocisku i indukowanym reakcjom chemicznym. Na przykład reakcje egzotermiczne potrafią zwiększyć współczynnik rozpylania [10].

Z uwagi na powstawanie wyżej opisanych uszkodzeń w rozpylanych próbkach, w eksperymentach SIMS skierowanych na analizę powierzchni, wprowadzono tak zwany statyczny limit pracy. Jest on zdefiniowany przez ograniczenie liczby jonów uderzających w badaną powierzchnię tak, żeby statystycznie każdy pocisk trafiał w nieuszkodzony obszar. W praktyce oznacza to dawkę nie przekraczającą 10^{13} jonów pierwotnych na cm^2 bombardowanej powierzchni [2]. Równocześnie rozpoczęto poszukiwania sposobu na zmniejszenie uszkodzeń, co doprowadziło to eksperymentów z pociskami wieloatomowymi.

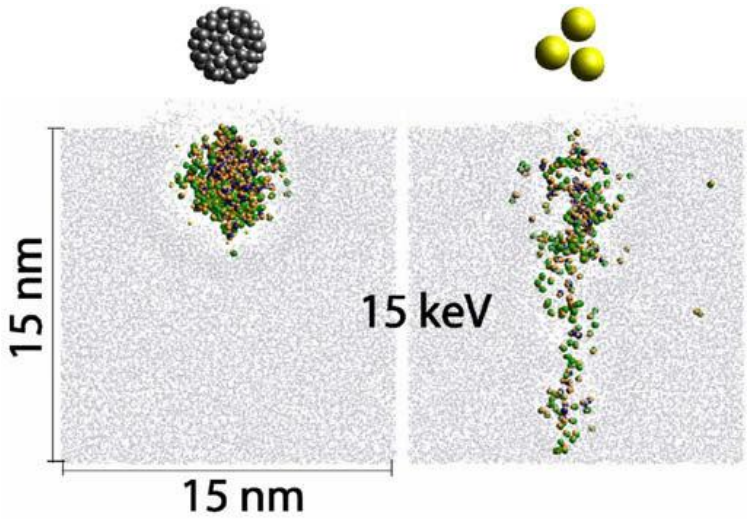
1.3. Pociski wieloatomowe

Pierwsze działa jonowe, stosowane w technice SIMS, generowały wiązkę złożoną pojedynczych atomów. Takie pociski sprawdzają się w analizie metali oraz półprzewodników. Nie nadają się jednak do materiałów złożonych z dużych molekuł, na przykład substancji organicznych czy polimerów. Powodem takiego stanu rzeczy jest wysoki stopień modyfikacji powierzchni, jaki indukują pociski monoatomowe oraz ograniczenie masy molekuł, jakie mogą zostać rozpylone przez nie w całości. Zakres mas cząstek możliwych do rozpylenia przez pocisk ma istotne

znaczenie, ponieważ do poprawnej interpretacji wyników rozpylania związków organicznych, w widmie wyemitowanych cząstek potrzebne są zarówno całe molekuły, jak i charakterystyczne fragmenty, na które się one rozpadają. Potrzeba ta wynika z występowania izomerii, czyli posiadania podobnej masy przez molekuły o różnym składzie. Detekcja charakterystycznych fragmentów pozwala na rozróżnienie molekuł będących swoimi izomerami.

Wraz ze wzrostem energii oraz masy jonu pierwotnego, zwiększa się współczynnik rozpylania oraz względny współczynnik rozpylania molekuł o większych masach. Dzieje się tak, ponieważ zwiększanie energii lub masy pocisku skutkuje zwiększeniem gęstości zdeponowanej energii. Ta zależność ma jednak swoje ograniczenia, gdyż wraz ze wzrostem energii pierwotnej uderzającego atomu, rośnie droga jaką przebędzie on w materiale tarczy zanim się zatrzyma. Dlatego im większą energię niesie atom pocisku, tym głębiej wnika do próbki, więc głębiej zdeponuje część swojej energii. Energia zdeponowana zbyt głęboko nie może doprowadzić do rozpylenia atomów, lecz jedynie do uszkodzeń pod powierzchnią bombardowanej próbki.

W przypadku pocisku wieloatomowego energia jest dzielona na jego atomy składowe. Dlatego przy tej samej energii całkowitej, pocisku jednoatomowego i wieloatomowego, energia przypadająca na jeden atom pocisku wieloatomowego jest mniejsza. W związku z tym atomy pocisku wieloatomowego deponują energię płycej, więc większa jej część może doprowadzić do rozpylenia atomów tarczy, a mniejsza do uszkodzeń pod powierzchnią. Ten fakt dobrze ilustruje porównanie przekrojów lodu bombardowanego pociskami o tej samej pierwotnej energii kinetycznej i różnej ilości atomów budujących pocisk na rys. 1.4.



Rysunek 1.4. Przekroje lodu bombardowanego pociskami C_{60} (po lewej) i Au_3 (po prawej) o energii 15 keV otrzymanych z symulacji komputerowych. Kolorem żółtym oznaczono atomy pocisku. Kolorem szarym oznaczono molekuły wody nienasuszone $0,5$ ps po uderzeniu. Kolorami: pomarańczowym, zielonym i niebieskim oznaczono pierwotne pozycje molekuł, które uległy fragmentacji. Źródło: [11].

Depozycja większej części energii blisko powierzchni bombardowanego materiału przez pociski wieloatomowe, w porównaniu do pocisków monoatomowych o tej samej energii, niesie ze sobą dwie istotne konsekwencje. Po pierwsze, możliwe jest dostarczenie wystarczającej energii oraz zapewnienie dostatecznej gęstości zdeponowanej energii, żeby wyemitowane zostały duże molekuły organiczne. Po drugie, metoda badania materiałów poprzez rozpylanie może być powierzchniowo czuła, czyli dostarczać informacji z cienkiej warstwy bliskiej powierzchni próbki, również dla substancji złożonych z dużych molekuł. Dlatego do eksperymentów SIMS na materiałach organicznych rozwinięto działa jonowe generujące wiązki złożone na przykład z klasterów argonowych (Ar_N), fullerenów (C_{60}), siarczków fluoru (SF_3) czy wieloatomowego galu (Ga_2, Ga_3) lub złota (Au_3).

Mniejsza energia na atom pocisku powoduje również, że pociski wieloatomowe mają mniejszy potencjał do rozbijania wiązań chemicznych. W związku z tym powodują mniejszą fragmentację molekuł tarczy. W przypadku klasterów argonowych, fragmentacja maleje wraz z ilością atomów uderzającego pocisku [2].

Podzielenie energii pierwotnej na kilka atomów, nie tłumaczy całego fenomenu rozpylania substancji organicznych przez pociski wieloatomowe. Współczynnik rozpylania pocisku złożonego z n atomów jest większy niż suma współczynników rozpylania n niezależnych pocisków atomowych o energii równej energii przypadającej na jeden atom tegoż pocisku wieloatomowego. Tę obserwację ilustruje na przykład równanie (1.3).

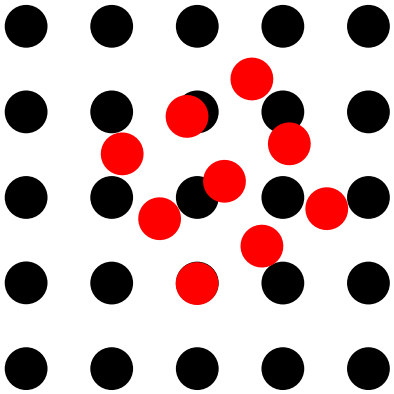
Bombardowanie materiału pociskiem wieloatomowym powoduje, że wiele atomów uderza w powierzchnię w tym samym miejscu i czasie. W takiej sytuacji obszary, w których poszczególne atomy deponują swoją energię, mogą się przekrywać. Skutkuje to zwiększeniem gęstości energii zdeponowanej w materiale, co prowadzi do efektów nieliniowych, które wzmacniają rozpylanie [2, 10]. Większy współczynnik rozpylania oraz opisana wcześniej czułość powierzchniowa objawiają się tworzeniem kraterów.

Atomy pocisku wieloatomowego poruszają się w zbliżonych kierunkach. Ich oddziaływanie z atomami tarczy prowadzi do skorelowanych ruchów tych ostatnich. Kolektywne poruszanie się dużej liczby atomów w kierunku powierzchni umożliwia rozpylanie większych molekuł bez ich niszczenia. Zwiększenie zakresu mas rozpylanych cząstek umożliwia identyfikację bardziej skomplikowanych struktur organicznych. Bardziej kolektywny i mniej chaotyczny ruch atomów w obszarze uderzenia sprzyja również tworzeniu się charakterystycznych fragmentów, ponieważ wymagają one rozrywania jedynie wiązań kowalencyjnych wewnątrz molekuły. Zauważono, że rozpylanie molekuł jest tym wydajniejsze, im masa używanego pocisku bliższa jest masie rozpylanej molekuły [2].

Dodatkowo, większość fragmentów powstałych podczas uderzenia pociskiem wieloatomowym zostaje wyrzuconych, więc informacja o strukturze chemicznej nie zanika w trakcie rozpylania [1]. Ta właściwość pozwala na przekroczenie statycznego limitu SIMS. Usuwanie uszkodzeń

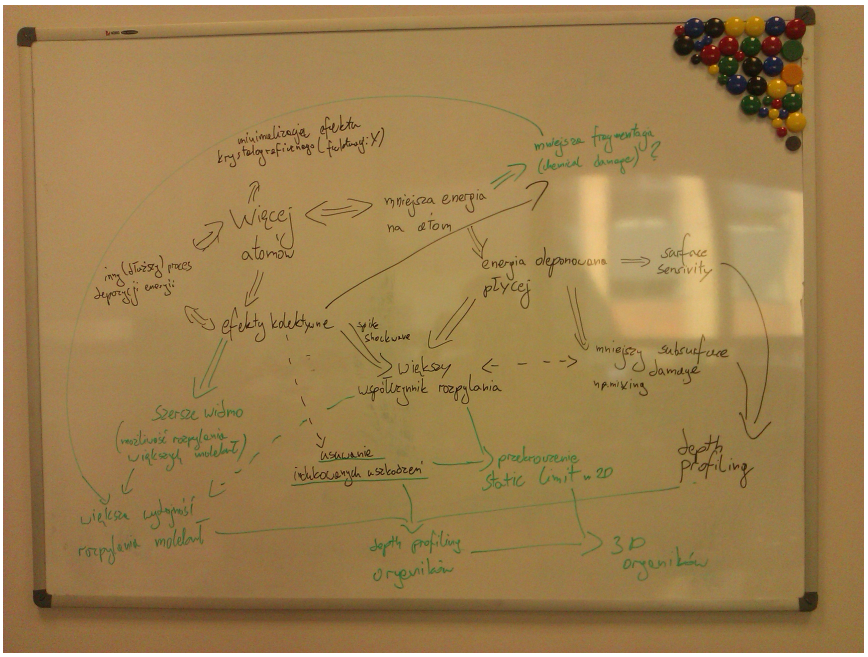
oraz czułość powierzchniowa umożliwia rozpylanie i analizę materiałów organicznych warstwa po warstwie z większą precyzją niż przy użyciu pocisków atomowych. W ten sposób tworzony jest profil głębokościowy próbki, czyli zależność składu chemicznego w zależności od odległości do powierzchni [2, 1]. Taki tryb pracy SIMS nazywany jest dynamicznym i stosowany jest do badania materiałów wielowarstwowych. Łącząc obrazowanie powierzchni z profilowaniem głębokościowym otrzymuje się obrazowanie trójwymiarowe rozkładu atomów lub molekuł w badanej próbce.

Kolejną zaletą pocisków wieloatomowych jest fakt, że padają na pewien obszar powierzchni, przez co poszczególne atomy pocisku uderzają jednocześnie w różne elementy struktury powierzchni. W ten sposób minimalizuje się fluktuacje współczynnika rozpylania ze zmianą punktu uderzenia, nazywane efektem krystalograficznym. Ilustruje to rysunek 1.5. Dzięki temu, potrzebna jest mniejsza liczba uderzeń, żeby uzyskać statystycznie wiarygodną informację. Ta zaleta odgrywa istotną rolę w obrazowaniu powierzchni oraz w symulacjach komputerowych.



Rysunek 1.5. Ilustracja efektu krystalograficznego: czarne koła symbolizują atomy tarczy, a czerwone - atomy pocisku.

Wyżej wymienione zalety pocisków wieloatomowych w zastosowaniu do badania substancji organicznych metodą SIMS podsumowuje mapa myśli na rysunku 1.6. Została ona stworzona na potrzeby tej pracy.



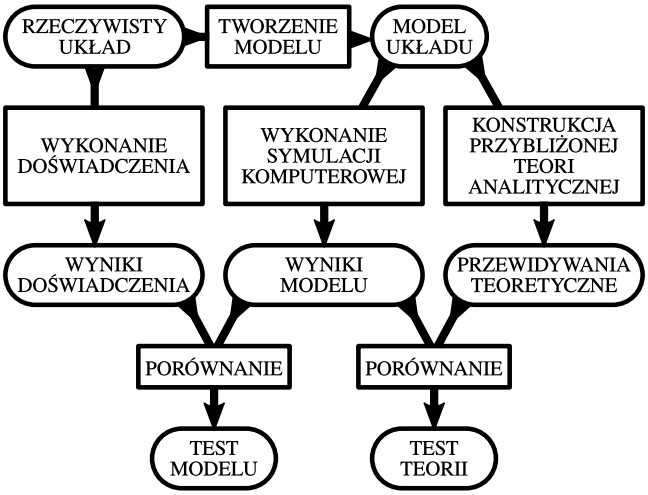
Rysunek 1.6. Mapa myśli podsumowująca zalety pocisków wieloatomowych w rozpylaniu.

Pomimo wielu prób, nie powstał jeszcze analityczny model, który precyzyjnie opisuje emisję klasterów podczas rozpylania, ani opisujący rozpylanie związków organicznych [2]. Istnieją jednak modele pozwalające na szacowanie pewnych rozkładów energetycznych rozpylonych cząstek. Na przykład, w przypadku opisywanych w tej pracy fullerenów oraz klasterów argonowych, współczynnik rozpylania rośnie liniowo z energią poniżej 100 keV [2]. Użycie fullerenów do rozpylania substancji organicznych ma jeszcze jedną istotną zaletę. Mianowicie C_{60} jest zbudowany z atomów węgla, natomiast substancje organiczne w większości z atomów węgla. Przekaz energii w zderzeniach pomiędzy cząstkami o podobnych masach jest najbardziej efektywny. Powoduje to wytracanie energii przez pocisk fullerenowy w wierzchnich warstwach bombardowanej próbki [2], co zwiększa ich czułość powierzchniową.

2. Symulacje komputerowe

Wysoka złożoność procesu rozpylania, uniemożliwia opisanie wszystkich zjawisk obserwowanych eksperymentalnie, przy pomocy analitycznych modeli teoretycznych. Dlatego w tej dziedzinie istotną rolę odgrywają symulacje komputerowe. Przy ich pomocy możliwe jest uchwycenie mikroskopowego obrazu oddziaływania pocisków z tarczą oraz emisji atomów z bombardowanej powierzchni [12].

Symulacje komputerowe służą do przybliżonego odtwarzania zjawiska, używając jego modelu matematycznego zaimplementowanego w postaci programu komputerowego. W fizyce symulacje wykorzystywane są jako jedna z metod badawczych uzupełniająca doświadczenia i/lub obliczenia analityczne. Zanim model komputerowy zostanie wykorzystany do badań, musi zostać zweryfikowany poprzez porównanie jego przewidywań z wynikami doświadczeń lub obliczeń analitycznych. Proces rozwoju modelu komputerowego na potrzeby współczesnej nauki został zilustrowany na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1. Schemat ilustrujący proces rozwoju modelu komputerowego. Źródło: [13].

Pozytywnie zweryfikowane modele są wykorzystywane do symulowania badanych rzez naukę zjawisk na przykład w następujących sytuacjach:

— wykonanie doświadczenia jest niemożliwe z powodu wysokich kosztów lub niedostępności odpowiedniej technologii,

— pomiar interesujących parametrów jest bardzo trudny lub niemożliwy do wykonania podczas doświadczenia,

— istnieje potrzeba zilustrowania przebiegu oraz mechanizmów zjawiska fizycznego dla jego pełniejszego zrozumienia,
— chcemy przewidzieć, czy zastosowanie nowej kombinacji parametrów dla znanego układu spowoduje pojawienie się zjawisk, które nie były wcześniej obserwowane,
— nowa teoria analityczna wymaga weryfikacji,
— modele analityczne są obarczone grubymi przybliżeniami, bez których są zbyt skomplikowane,
— badany proces nie poddaje się opisowi analitycznemu.

Możliwości każdego modelu ograniczone są jednak przez specyfikację systemu komputerowego, na którym jest on obliczany. Pojemność pamięci operacyjnej kładzie ograniczenie na maksymalny rozmiar modelowanego układu. Dostępna moc obliczeniowa pozwala w zadanym czasie (nazywanym czasem obliczeń) wykonać jedynie skończoną liczbę operacji. Liczba ta zdeterminowana jest przez liczbę elementów w modelu oraz odcinek czasu, jaki jest symulowany (nazywany czasem symulacji). W związku z powyższymi ograniczeniami, parametry modelowanego układu, jak i sam model, muszą być dopasowane do charakterystyki symulowanego procesu.

Metody wykorzystywane w modelowaniu komputerowym procesów fizycznych można podzielić na następujące grupy [14]
— stochastyczne (probabilistyczne) - model zawiera równania oparte o rachunek prawdopodobieństwa (np. Monte Carlo),
— deterministyczne - wynik symulacji zależy jedynie od parametrów początkowych modelu i jest obliczany przy pomocy równań odzwierciedlających charakterystykę modelowanego procesu (np. dynamika molekularna).

W niniejszej pracy analizowane są wyniki symulacji metodą dynamiki molekularnej.

2.1. Dynamika molekularna

Modelowanie metodą dynamiki molekularnej opiera się o rozwiązywanie klasycznych równań ruchu dla układu N cząstek z zadanymi potencjałami oddziaływania pomiędzy nimi oraz warunkami początkowymi. Takie równanie ma postać:

$$m_i \frac{\mathrm{d}^2 \vec{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = -\nabla V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N), \tag{2.1}$$

gdzie m_i to masy atomów, $\vec{r}_i$ to odpowiednio ich położenia, a $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ jest funkcją potencjału oddziaływania między atomami, zależną od ich położeń. Potencjały używane w modelowaniu mają decydujący wpływ na to, czy wynik obliczeń będzie odzwierciedlał zachowanie rzeczywistego układu. Znajomość oddziaływania atomów pomiędzy sobą inwestuje się w implementację funkcji potencjału. Otrzymuje się w ten sposób opis zachowania makroskopowego

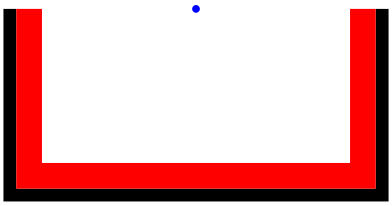
układu złożonego z cząstek oddziałujących takim potencjałem. Rodzaje potencjałów, które zostały wykorzystane na potrzeby tej pracy zostaną opisane w rozdziale 3.

Rozwiązaniem układu równań różniczkowych (2.1) są zmiany położeń atomów w czasie - trajektorie. Ponieważ liczba atomów w symulowanych układach jest zazwyczaj duża (N jest rzędu $10^{5\pm1}$), to równania są zbyt skomplikowane, by rozwiązywać je analitycznie i trzeba je rozwiązywać numerycznie. Konkretnie, wykorzystywane są metody różnic skończonych (eng. Finite Difference Methods), które polegają na przybliżeniu ciągłych pochodnych przez dyskretne różnice. Innymi słowy obliczany jest stanu układu w chwili $t + \delta t$ w oparciu o parametry układu w chwili t. Zmienna δt nazywana jest krokiem czasowym.

2.1.1. Ograniczenia metody i stosowane przybliżenia

Pierwsze ograniczenia i przybliżenia związane są z czasem: zarówno czasem symulowanego procesu, jak i ograniczonym czasem obliczeń. Wartość kroku czasowego δt musi być dopasowana do skali czasowej symulowanego procesu. Zbyt duży krok może powodować ominięcie stanów pośrednich układu, które są istotne dla poprawności dalszych obliczeń oraz interpretacji wyników. Z kolei zbyt mały krok czasowy może spowodować, że obliczenia będą trwały za długo. Stosowane w praktyce kryterium wyboru kroku czasowego wymaga, by fluktuacje energii całkowitej nie przekraczały kilku procent fluktuacji energii potencjalnej układu [14]. Jednakże kryterium to nie jest uniwersalne, więc długość kroku czasowego często wyznacza się poprzez minimalizację fluktuacji innych parametrów układu (na przykład temperatury) albo metodą prób i błędów. Natomiast czas symulacji musi zostać ograniczony do minimum niezbędnego do poprawnej interpretacji obliczeń. W przypadku rozpylania substancji organicznych są to zazwyczaj dziesiątki pikosekund.

Ograniczenie wymagań sprzętowych symulacji jest realizowane poprzez szereg uproszczeń. Na przykład wyszukuje się symetrie w modelowanym układzie i wykorzystuje je do zmniejszenia liczby wykonywanych obliczeń. Jak już wspomniano wyżej, czas obliczeń oraz ilość dostępnej pamięci operacyjnej nie pozwalają na modelowanie dowolnie dużych układów. Dlatego rozmiar układu musi być jak najmniejszy, ale taki żeby nie wpływał na wynik obliczeń. W symulacjach rozpylania, jeżeli model układu będzie zbyt mały, to na jego brzegach mogą wystąpić niechciane efekty (tzw. efekty brzegowe). Na przykład, przy zbyt małej grubości próbki, atomy mogą zostać wyrzucone z powierzchni przeciwległej do powierzchni uderzonej przez pocisk. Natomiast użycie zbyt małego wycinka powierzchni może prowadzić do wyrzucenia atomów z bocznych ścianek układu. Dlatego stosuje się specjalną konstrukcję modelu tarczy, która pozwala na znaczące ograniczenie liczby atomów w modelu poprzez eliminację problemu efektów brzegowych. Mianowicie, model próbki dzieli się na trzy warstwy podlegające różnym więzom. Taką konstrukcję modelu tarczy ilustruje rysunek 2.2.



Rysunek 2.2. Schemat konstrukcji modelu tarczy na potrzeby symulacji rozpylania: kolorem białym oznaczono warstwę atomów bez dodatkowych więzów, kolorem czerwonym „warstwę stochastyczną", a kolorem czarnym warstwę atomów nieruchomych, niebieskim punktem oznaczono punk uderzenia pocisku.

Atomy znajdujące się w najbardziej zewnętrznej warstwie próbki nie podlegają żadnym siłom, więc nie poruszają się. W ten sposób zachowuje się integralność próbki podczas symulacji. Obszar sąsiadujący z zewnętrzną warstwą nosi nazwę „warstwy stochastycznej". Atomy znajdujące się w „warstwie stochastycznej" podlegają sile tarcia proporcjonalnej do ich prędkości, oraz sile pobudzającej o losowym kierunku i sile proporcjonalnej do zadanego parametru "temperatury". Rola siły tarcia polega na absorbowaniu energii docierającej poza obszar uderzenia, dzięki czemu energia nie odbija się od nieruchomych atomów. Natomiast losowa siła pobudzająca pozwala zadać temperaturę próbki. Dzięki temu atomy wewnątrz próbki zanurzone są w termostacie. Wewnętrzna warstwa zawiera atomy, na które nie nałożone są żadne więzy, poza potencjałem oddziaływania.

Obliczanie oddziaływania pomiędzy każą parą atomów wymaga obliczeń o złożoności $O(N^2)$. Znając charakterystykę zaimplementowanych potencjałów, można znaleźć zasięg, powyżej którego siła oddziaływania jest zaniedbywalnie mała. W symulacji można pominąć obliczanie oddziaływań między elementami układu powyżej tego zasięgu, nazywanego promieniem odcięcia. Realizuje się to na przykład poprzez tworzenie listy najbliższych sąsiadów, czyli atomów znajdujących się w ustalonym wcześniej zasięgu oddziaływania [13], i obliczania oddziaływań tylko dla nich. Złożoność obliczeniowa tworzenia listy najbliższych sąsiadów jest rzędu $O(N^2)$, ale nie robi się tego w każdym kroku, więc istotnie zmniejsza się ilość wykonywanych obliczeń.

Wykonywanie obliczeń na komputerze wiąże się oczywiście z błędami skończonej dokładności reprezentacji liczb. Błędy zaokrągleń kumulują się w kolejnych krokach symulacji. Efekt ten można minimalizować przez używanie specjalnych algorytmów. W programie używanym do symulacji na potrzeby tej pracy, do rozwiązywania układu równań (2.1) zastosowany został algorytm predictor-corrector rzędu 5-go [13]. Rząd metody określa, na której potędze obcięte zostało rozwinięcie w szereg pewnej zmiennej. Ignorowanie dalszych członów również pociąga za sobą błąd, nazywany błędem aproksymacji.

Ponieważ dynamika molekularna oparta jest na mechanice klasycznej, nie jest w stanie symulować procesów kwantowych. Należą do nich między innymi nieelastyczne procesy depozycji

energii pocisku w bombardowanej próbce oraz jonizacja czy wzbudzanie cząstek. W rezultacie symulowane oddziaływania atomów są kolizjami balistycznymi, w których zachowana jest energia, pęd oraz liczba cząstek. Możliwość pominięcia oddziaływań nieelastycznych w badanym w tej pracy układzie zostanie umotywowana w kolejnym rozdziale.

2.2. Potencjały oddziaływania

Jak wspomniano powyżej, potencjały grają kluczową rolę w symulacjach metodą dynamiki molekularnej. Dokładność, z jaką użyty potencjał odtwarza charakter oddziaływania modelowanych atomów, determinuje czy otrzymane w wyniku obliczeń trajektorie atomów będą poprawnie odzwierciedlać rzeczywiste zachowanie takich atomów.

Wśród stosowanych w praktyce potencjałów można wyróżnić dwie grupy: potencjały dwuciałowe oraz wielociałowe [2]. Potencjały dwuciałowe opisują energię oddziaływania pary atomów jako funkcję odległości pomiędzy nimi. Oddziaływanie danego atomu z całym układem jest wtedy sumą oddziaływania tego atomu z pozostałymi atomami modelu. Potencjały dwuciałowe sprawdzają się przy opisie gazów oraz cieczy niepolarnych.

Nie każde oddziaływanie da się opisać jako sumę oddziaływań dwuciałowych. Taki uproszczony model nie nadaje się na przykład do opisu zachowania atomów tworzących kilka wiązań chemicznych, ponieważ na siłę wiązania dwóch atomów wpływa ich otoczenie. Stosuje się wtedy potencjały wielociałowe, w których energia oddziaływania pomiędzy parą atomów zależy również od położeń innych, znajdujących się w pobliżu, atomów. Taki algorytm pozwala odtworzyć wiązania chemiczne, dzięki czemu możliwe jest modelowanie molekuł.

W następnych podrozdziałach opisane zostaną potencjały, które zostały zastosowane do modelowania oddziaływań międzyatomowych na potrzeby tej pracy.

2.2.1. Potencjał Lennarda-Jonesa

Potencjał dwuciałowy Lennarda-Jonesa został opracowany do modelowania oddziaływania atomów gazów szlachetnych (m.in. argonu) [15]. Atomy tych gazów w stanie podstawowym nie posiadają niezapełnionych elektronami orbitali, które mogłyby brać udział w tworzeniu wiązań chemicznych. W związku z tym, gazy szlachetne wykazują bardzo małą reaktywność chemiczną. Potencjał Lennarda-Jonesa oblicza się według wzoru [16]:

$$V_{LJ}(r) = \varepsilon \left(\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^{6} \right), \tag{2.2}$$

gdzie r to odległość pomiędzy atomami, a r_m to odległość, dla której potencjał przyjmuje wartość minimalną równą $-\varepsilon$. Pierwszy człon równania (2.2) modeluje odpychanie rdzeni atomowych, natomiast drugi człon modeluje przyciąganie atomów, które wynika z zaburzeń w ich

strukturze elektronowej. Zaburzenia te opisywane są jako fluktuacje oddziaływań dipolowych (siła Van der Waalsa).

2.2.2. KrC

Potencjał Lennarda-Jonesa źle modeluje zachowanie atomów dla małych odległości międzyatomowych. Tę wysokoenergetyczną część oddziaływania lepiej opisuje potencjał KrC [17]. Potencjał KrC jest dwuciałowy i oblicza się go według wzoru:

$$V_{KrC}(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}\phi(r), \tag{2.3}$$

gdzie r to odległość pomiędzy atomami, Z_1 i Z_2 to liczby atomowe oddziałujących atomów, e to ładunek elektronu, a $\phi(r)$ to funkcja opisująca ekranowanie, która ma postać:

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^{N} c_i e^{-b_i r/a}, \tag{2.4}$$

gdzie $a = \frac{0{,}8853 a_0}{\left(\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2}\right)^{2/3}}$ to odległość ekranowania, a $a_0 = 0{,}529$ Å to promień Bohra. Funkcja $\phi(r)$ modyfikuje energię oddziaływania atomów wraz ze wzrostem odległości pomiędzy nimi. Odwzorowuje ona zjawisko zwiększania siły oddziaływania elektronu z jego jądrem atomowym dla dużych odległości pomiędzy atomami. Oddziaływanie to skutkuje ekranowaniem ładunku tegoż jądra przez ładunek elektronów go otaczających.

2.2.3. Połączenie potencjałów Lennarda-Jonesa i KrC

Potencjał KrC, pomimo lepszego odwzorowania zachowania atomów dla małych odległości niż potencjał Lennarda-Jonesa, jest potencjałem czysto odpychającym. Dlatego, przy jego pomocy, nie jest możliwe modelowanie stabilnych struktur takich jak, na przykład, klastery gazowe. W związku z powyższym, w modelowaniu używa się połączenia potencjałów KrC i Lennarda-Jonesa, żeby wykorzystać zalety obu z nich [18]. Otrzymany w ten sposób potencjał jest poprawny dla niewielkich odległości oraz posiada minimum.

Program symulujący, wykorzystany na potrzeby tej pracy, wykonywał łączenie potencjałów automatycznie poprzez interpolację funkcjami sklejanymi [19]. Połączenie potencjałów Lennarda-Jonesa i KrC zostało użyte do modelowania oddziaływania atomów argonu.

2.2.4. AIREBO

Potencjał AIREBO (*Adaptive Intermolecular REBO potential*) [20] jest rozwinięciem potencjału REBO (*Reactive Empirical Bond-Order potential*) [21]. Potencjał REBO został stworzony do modelowania węglowodorów. Pozwala on odtworzyć zachowanie atomów wynikające z istnienia wiązań kowalencyjnych. Potencjał REBO jest krótkozasięgowy, ponieważ oddziaływanie

występuje jedynie pomiędzy atomami w zasięgu promienia obcięcia dla wiązania kowalencyjnego (2 Å dla węgla). Potencjał ten jest wielociałowy i oblicza się go według wzoru:

$$V_{REBO} = V_R(r) + bV_A(r), \tag{2.5}$$

gdzie V_R to człon odpychający (*Repulsive*), a V_A to człon odpychający (*Attractive*) modyfikowany przez poprawkę wielociałową b. Poprawka b symuluje wpływ sąsiadujących atomów na siłę wiązania kowalencyjnego.

Potencjał REBO poprawnie opisuje energetyczne, elastyczne i wibracyjne właściwości małych węglowodorów oraz ciał stałych zbudowanych z atomów węgla. Pozwala odtworzyć wiązania wewnątrzcząsteczkowe układów zawierających atomy węgla i węglowodory, przerywanie i tworzenie wiązań kowalencyjnych, wymianę atomów oraz hybrydyzację wiązania. Nie pozwala jednak na modelowanie dalekozasięgowch oddziaływań międzycząsteczkowych. W związku z tym nie można przy jego użyciu odtworzyć pewnych właściwości ciał stałych, polimerów oraz cienkich warstw [20].

Żeby pozwolić na modelowanie szerszej gamy układów, potencjał REBO uzupełniono o oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami oraz o energię związaną z torsyjnymi ruchami atomów w obrębie wiązania. Oddziaływania międzycząsteczkowe są modelowane przez potencjał Lennarda-Jonesa. W ten sposób powstał wieloataomowy potencjał AIREBO, który ma postać ma postać [20]:

$$V_{AIREBO} = V_{REBO} + V_{LJ} + V_{TORS}. \tag{2.6}$$

Odpychająca część potencjału Lennarda-Jonesa nie pozwala zbliżyć się niezwiązanym atomom na odległość oddziaływania REBO i stworzenie wiązania kowalencyjnego. Żeby tego uniknąć wprowadza się zasady włączania i wyłączania członu międzycząsteczkowego. Zasady te uwzględniają: odległość pomiędzy atomami, siłę je wiążącą oraz sieć wiązań, którą łączy te atomy [20]. Dzięki temu możliwe jest odtworzenie między innymi zjawiska dysocjacji oraz dołączania i odłączania wodoru [22].

Potencjał AIREBO został użyty do modelowania oddziaływania atomów węgla i wodoru.

3. Opis układu

Na potrzeby niniejszej pracy wykonane zostały symulacje komputerowe uderzeń fullerenu C_{60} oraz klastera argonowego Ar_{872} w powierzchnię kryształu β-karotenu. W tym rozdziale opisane zostaną wykorzystane modele tarczy oraz pocisków, jak również potencjały oddziaływań elementów modelu oraz parametry wykonanych symulacji.

3.1. Parametryzacja potencjałów

Potencjały modelujące oddziaływanie w swojej definicji zawierają pewne parametry. Parametryzacja polega na wybraniu wartości tych parametrów. Poprawność wyników symulacji zależy od właściwego doboru parametrów do modelowanego układu. W praktyce, dla potencjałów dwuciałowych, parametryzacja wykonywana jest poprzez wyznaczenie energii kohezji [2]. Natomiast wyznaczenie parametryzacji dla potencjałów wielociałowych wymaga użycia metod kwantowo-mechanicznych.

W symulacjach wykonanych na potrzeby tej pracy oddziaływanie pomiędzy atomami argonu oraz oddziaływania atomów argonu z pozostałymi atomami były modelowane przy pomocy połączenia potencjałów Lennarda-Jonesa i KrC. Parametryzacja potencjału Lennarda-Jonesa podana jest w tabeli 3.1. Obliczona przy jej pomocy energia sublimacji $E_S = 0{,}085$ eV [18] jest zbliżona do wartości zmierzonej doświadczalnie $E_S = 0{,}08$ eV [23]. Parametryzacja potencjału KrC podana jest w tabeli 3.2. Łączenie potencjałów KrC i Lennarda-Jonesa było wykonywane dla odległości pomiędzy atomami równej 0,2 Å.

Tabela 3.1. Parametryzacja potencjału Lennarda-Jonesa [18]. R_{CUT} to promień odcięcia

ε	r_m	R_{CUT}
0,0103 eV	3,82 Å	11,0 Å

Tabela 3.2. Parametryzacja potencjału KrC [17]

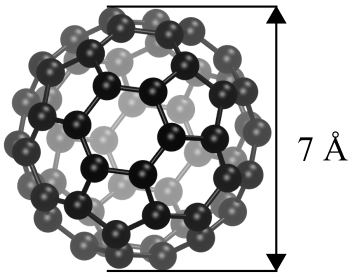
C_1	0,190945 eV	C_2	0,473674 eV	C_3	0,335381 eV
b_1	0,278544	b_2	0,637174	b_3	1,919249

Do modelowania oddziaływań pomiędzy atomami wodoru oraz węgla wykorzystany został potencjał AIREBO. Jego parametryzacja została zaczerpnięta z [20].

3.2. Pociski C_{60} i Ar_{872}

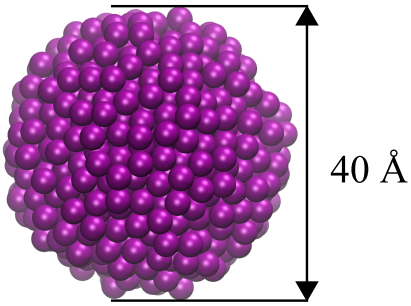
Do badania substancji organicznych techniką SIMS, z powodzeniem stosowane są wiązki fullerenów oraz klasterów gazowych [2]. Ich zalety zostały opisane w podrozdziale 1.3.

Model pocisku fullerenowego C_{60} został stworzony w oparciu o zmierzone doświadczalnie rozmieszczenie atomów węgla w takiej molekule. Następnie układ został zrelaksowany przy użyciu potencjału AIREBO. Po tej procedurze odległości pomiędzy atomami węgla nie uległy zmianie. Otrzymany w ten sposób model pocisku C_{60} przedstawia rysunek 3.1



Rysunek 3.1. Wizualizacja modelu pocisku C_{60}

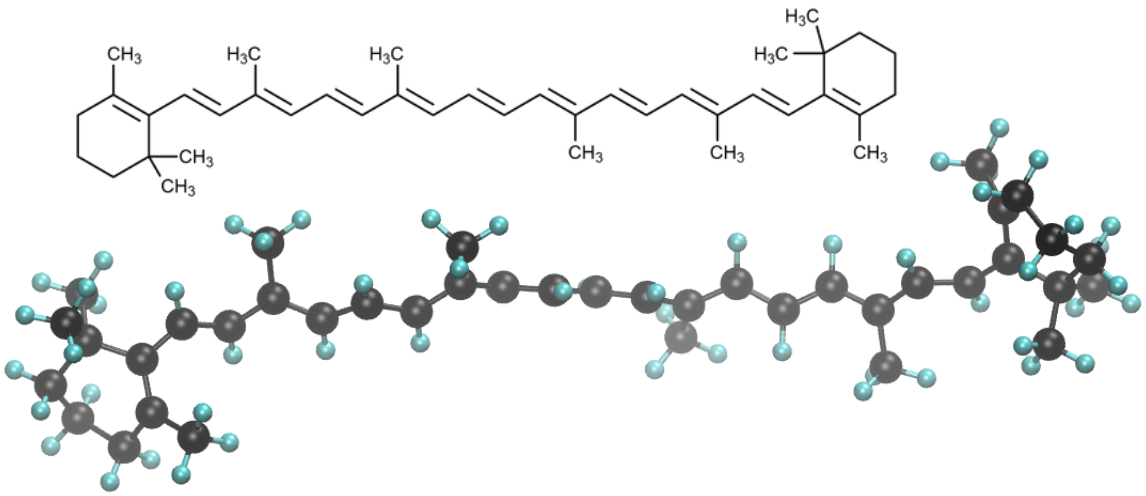
Proces tworzenia modelu pocisku Ar_{872} został zaczerpnięty z pracy doktorskiej Łukasza Rzeźnika [24] i składała się z kilku etapów. Najpierw stworzono sześcienny kryształ argonu o strukturze FCC. Na taki układ nałożono periodyczne warunki brzegowe i przeprowadzono symulację jego podgrzewania przy stałym ciśnieniu. Spowodowało to zniszczenie struktury FCC i amorficzne rozmieszczenie atomów w układzie, co odzwierciedla rzeczywistą strukturę klastera gazowego. Następnie przeprowadzono relaksację układu poprzez chłodzenie do temperatury 0 K. Z układu wycięto atomy znajdujące się wewnątrz kuli o średnicy 40 Å, w której znalazły się 872 atomy. Na koniec otrzymaną kulę atomów zrelaksowano w potencjale, żeby ustabilizować układ po stworzeniu powierzchni. W ten sposób uzyskano stabilny klaster gazowy o rozmiarze zbliżonym do rozmiaru klasterów tworzonych w działach jonowych używanych w technice SIMS [2]. Otrzymany w ten sposób model pocisku Ar_{872} przedstawia rysunek 3.2.



Rysunek 3.2. Wizualizacja modelu pocisku Ar_{872}

3.3. Kryształ β-karotenu

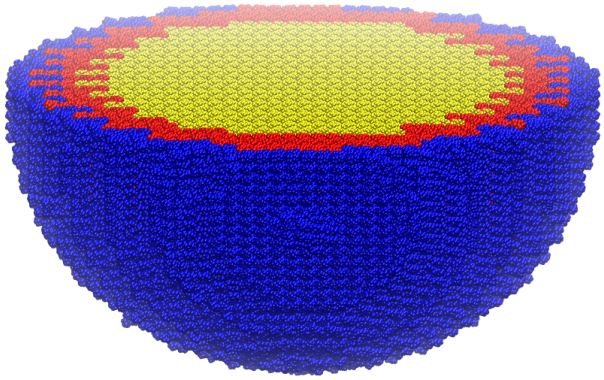
Bombardowaną tarczę stanowił model kryształu β-karotenu. β-Karoten jest występującą naturalnie molekułą organiczną o wzorze chemicznym $C_{40}H_{56}$. Średnia długość takiej molekuły wynosi 29 Å. β-Karoten posiada nienasycone wiązania podwójne, co stwarza okazję do wystąpienia sieciowania w wyniku uderzenia pocisku w powierzchnię. Wzór strukturalny oraz wizualizację molekuły β-karotenu przedstawiono na rysunku 3.3.



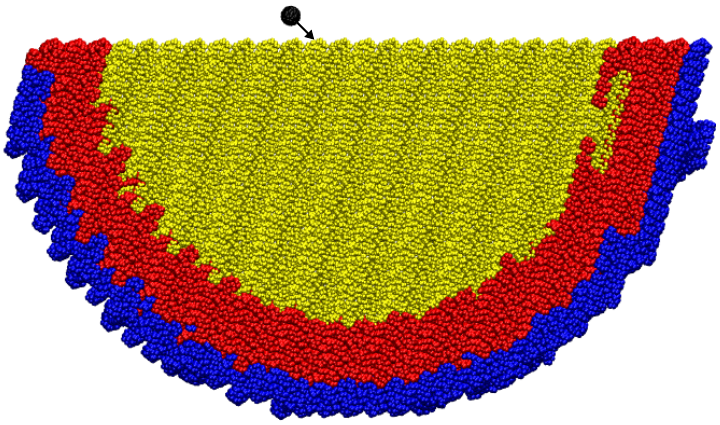
Rysunek 3.3. Wzór strukturalny oraz wizualizacja molekuły β-karotenu. Kolorem czarnym oznaczono atomy węgla, a kolorem niebieskim oznaczono atomy wodoru

Stworzenie modelu kryształu β-karotenu składało się z kilku etapów. Najpierw przy użyciu oprogramowania *BINOVA Materials Studio* [25] przygotowano układ odtwarzający zmierzoną doświadczalnie konfigurację przestrzenną oraz gęstość krystalicznego β-karotenu. Następnie wykonano relaksację układu w podobny sposób jak dla pocisku argonowego, opisanego w podrozdziale 3.2. Różnica polegała na tym, że wygrzewanie przeprowadzono tak, aby nie zaburzyć struktury krystalicznej układu. W ten sposób otrzymano konfigurację optymalną dla zastosowanego potencjału. Po tym procesie średnia długość molekuły β-karotenu wzrosła o około 12%, co spowodowało spadek gęstości kryształu z 0,94 g/cm^3 do 0,81 g/cm^3. Poprawa dokładności modelu przekracza moje możliwości, gdyż implementacja potencjału AIREBO stanowi samodzielną, zamkniętą bibliotekę. Różnica pomiędzy rzeczywistym systemem a jego modelem może mieć wpływ na wyniki symulacji, a więc na poprawność wniosków wyciągniętych z analizy modelu. Jednakże przekłamania w wynikach powinny wystąpić jedynie dla obliczanych współczynników rozpylania, nie wpływając na kształt ogólnych zależności. Gęstość atomowa kryształu β-karotenu po wygrzewaniu wynosi 86,6 atomów/nm^3. Stworzony kryształ nie zawierał defektów.

Z tak przygotowanego kryształu wycięto półkulę o średnicy 380 Å, w której znalazło się 14620 molekuł, co daje 1403520 atomów. Dobór kształtu tarczy jest zmotywowany faktem, że fala uderzeniowa powstała po uderzeniu pocisku wieloatomowego ma kształt kulisty. W modelu zastosowano wydzielenie warstwy atomów nieruchomych oraz „warstwy stochastycznej" zgodnie z metodą opisaną w podrozdziale 2.1.1. Obie warstwy stanowiły przestrzeń pomiędzy dwiema sferami, których promienie różniły się długością o 20 Å. Obliczona energia wiązania molekuły β-karotenu do powierzchni kryształu wynosi 1,3 eV. Otrzymany w ten sposób model kryształu β-karotenu przedstawiają rysunki 3.4 i 3.5.



Rysunek 3.4. Wizualizacja modelu kryształu β-karotenu. Kolorem niebieskim oznaczono atomy nieruchome, a kolorem czerwonym oznaczono atomy „warstwy sochastycznej"



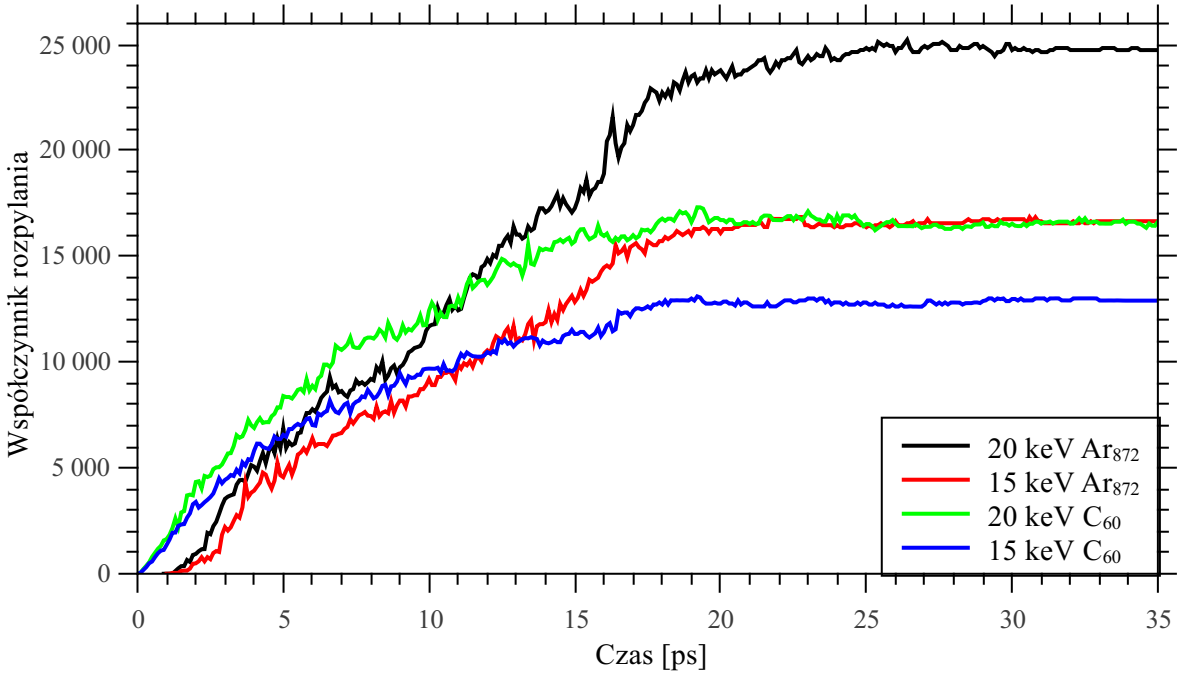
Rysunek 3.5. Wizualizacja przekroju modelu kryształu β-karotenu o grubości 40 Å z pociskiem C_{60} oraz kierunkiem jego ruchu. Kolorem czarnym oznaczono atomy pocisku, kolorem niebieskim oznaczono atomy nieruchome, a kolorem czerwonym oznaczono atomy „warstwy stochastycznej"

3.4. Program SPUT2006 i parametry symulacji

Do przeprowadzenia symulacji uderzeń pocisków C_{60} i Ar_{872} w powierzchnię kryształu β-karotenu wykorzystano program SPUT2006 [26]. Danymi wyjściowymi programu są pliki zawierające współrzędne wszystkich atomów modelu w kartezjańskim układzie współrzędnych w każdym kroku czasowym. Pliki wyjściowe zawierają również informację o wektorze prędkości, energii, liczbie wiązań oraz innych parametrach każdego atomu.

3.4.1. Parametry symulacji

Czas symulacji został ustalony na wystarczająco długi, żeby uchwycić całość oddziaływania pocisku z tarczą oraz emisji materiału na skutek uderzenia. Odpowiedni moment na przerwanie symulacji można ustalić analizując zależność współczynnika rozpylania od czasu. Wykres tej zależności w symulowanych uderzeniach przedstawia rysunek 3.6. Widać na nim, że po 25 ps wartość współczynnika rozpylania ulega stabilizacji. Oznacza to, że proces emisji materiału z tarczy dobiegł końca. Istotne było również uchwycenie ewentualnej relaksacji rozpylonych molekuł i klasterów z energią wewnętrzną poprzez rozerwanie wiązania i odłączenie się atomu lub atomów. Dlatego dla badanego układu czas symulacji dla każdego uderzenia wynosił 35 ps. Obliczenia zostały wykonane na komputerach centrum obliczeniowego Stanowego Uniwersytetu w Pensylwanii.



Rysunek 3.6. Zależność współczynnika rozpylania od czasu symulacji

Parametry symulacji zostały dobrane tak, żeby odzwierciedlać sytuacje spotykane podczas rzeczywistych badań metodą SIMS. Podczas wszystkich symulacji pociski uderzały w powierzchnię tarczy pod kątem 45°. Na atomy „warstwy stochastycznej" nie działała siła pobudzająca, co upraszczało obliczenia i modelowało temperaturę 0 K. Taką sytuację można porównywać z eksperymentami w ciekłym azocie. Zastosowane energie pocisków wynosiły 15 keV oraz 20 keV.

3.4.2. Energia procesów nieelastycznych

Jak wspomniano w podrozdziale 2.1.1, dynamika molekularna nie jest w stanie jawnie modelować procesy nieelastyczne. Żeby uzasadnić możliwość zastosowania symulacji MD do badanego układu, oszacowano udział tych procesów w dyssypacji energii przez pociski w symulowanych uderzeniach. W tym celu wykorzystano równania przedstawione w podrozdziale 1.1.

Pierwszym krokiem szacowania było obliczenie prędkości atomów w pociskach o największej użytej energii (20 keV), w celu upewnienia się że znajdują się one w zakresie stosowalności teorii LSS [4]. Prędkość atomu węgla w pocisku C_{60} stanowi około 3,3% prędkości Bohra, natomiast prędkość atomu argonu w pocisku Ar_{872} stanowiła około 0,5% prędkości Bohra. Można przyjąć, że dla obu pocisków prędkości atomów spełniają nierówność $v \ll v_0$, czyli założenia teorii LSS są spełnione.

Następnie obliczono energie atomów węgla i argonu uderzających w węgiel oraz w wodór, odpowiadające wartości 4,75 zredukowanej energii Lindharda. Wykorzystano w tym celu równanie (1.2), a wyniki zamieszczono w tabeli w tabeli 3.3.

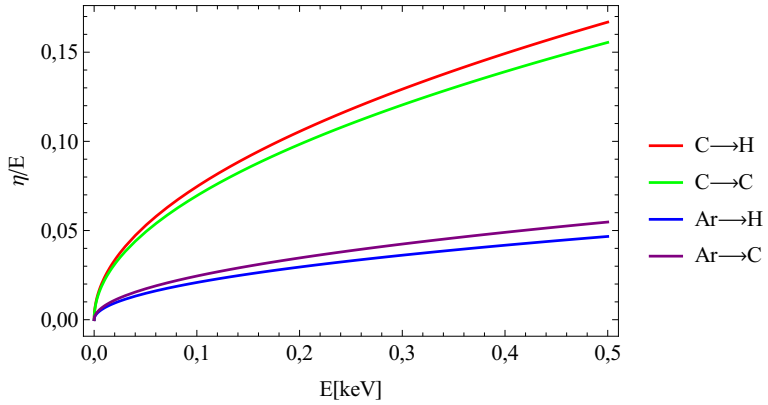
Tabela 3.3. Energie atomów węgla i argonu uderzających w węgiel oraz w wodór, odpowiadające wartości 4,75 zredukowanej energii Lindharda

	C→H	C→C	Ar→C	Ar→H
E_C [keV]	23,45	27,02	299,71	217,77

Dla największej użytej energii pocisku równej 20 keV, energia pojedynczego atomu węgla w fullerenie wynosi 0,33 keV, natomiast energia pojedynczego atomu argonu w klasterze gazowym złożonym z 872 atomów wynosi 0,02 keV. Można przyjąć, że nierówność $E \ll E_C$ jest spełniona, więc uzasadnione jest użycie równania (1.1) do oszacowania energii atomu pocisku wytraconej na nieelastyczne oddziaływanie z tarczą. Na rysunku 3.7 wykreślono stosunek średniej energii zdeponowanej w strukturze elektronowej tarczy ($\bar{\eta}$) do energii pierwotnej pocisku (E), w zależności od energii pierwotnej pocisku dla węgla i argonu uderzającego w powierzchnię złożoną z atomów węgla lub wodoru. Dokładne wartości $\bar{\eta}$ oraz stosunku $\bar{\eta}$ do E dla energii odpowiadających energiom pojedynczych atomów w użytych pociskach o energii 20 keV zostały umieszczone w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Średnia energia zdeponowana w strukturze elektronowej tarczy ($\bar{\eta}$) oraz jej stosunek do energii pierwotnej pocisku (E) dla jednoatomowych pocisków węgla i argonu uderzających w podłoże złożone z atomów węgla lub wodoru

	C→H	C→C	Ar→C	Ar→H
$\bar{\eta}$ [keV]	0,045	0,042	0,000229	0,000269
$\bar{\eta}/E$	13,6%	12,7%	1,0%	1,2%



Rysunek 3.7. Stosunek średniej energii zdeponowanej w strukturze elektronowej tarczy ($\bar{\eta}$) do energii pierwotnej pocisku (E), w zależności od energii pierwotnej pocisku dla węgla i argonu uderzającego w podłoże złożone z atomów węgla lub wodoru.

Równanie (1.1) zostało wyprowadzone dla jednoatomowych pocisków uderzających prostopadle w tarczę zbudowaną z atomów jednego pierwiastka, ułożonych w sieci krystalicznej. W badanym układzie tarcza zbudowana jest z atomów związanych chemicznie w molekuły, a pociski złożone są z wielu atomów i uderzają w powierzchnię pod kątem 45°. Pomimo tych różnic, zastosowano teorię LSS, ze względu na brak lepszego sposobu oszacowania potrzebnych wartości. Fakt, że atomy fullerenu są związane chemicznie powoduje, że część energii, jaką posiada pocisk, zostaje wykorzystana do zerwania tych wiązań. Dlatego można przyjąć, że efektywna energia pojedynczego atomu węgla jest mniejsza niż 1/60 energii całego pocisku C_{60}. W związku z tym, zgodnie z zależnością wykreśloną na rysunku 3.7, część energii pocisku zdeponowana w strukturze elektronowej tarczy będzie mniejsza niż wynika to z bezpośrednich obliczeń.

Uwzględniając powyższe szacunki oraz efekt związany z chemicznym wiązaniem atomów fullerenu, można przyjąć że w zakresie energii omawianym w tej pracy dominują procesy elastyczne. Dlatego zaniedbanie nieelastycznych procesów depozycji energii w bombardowanej próbce nie powinno wpłynąć na przekłamania w jakościowych wnioskach z analizy modelu.

4. Analiza wyników

4.1. Wirtualny detektor

Analiza wyników pochodzących z przeprowadzonych symulacji została wykonana przy pomocy programów komputerowych napisanych na potrzeby tej pracy. W procesie obróbki danych pochodzących z każdej chwili czasu, można wyróżnić następujące etapy:

1. Tworzenie grup atomów, dla których żaden z atomów nie jest oddalony od przynajmniej jednego z pozostałych atomów z grupy o więcej niż 3 Å. Atomy największej z wyznaczonych w ten sposób grup oznaczane są jako nierozpylone, a pozostałe atomy oznaczane są jako rozpylone. Lista atomów rozpylonych służy do obliczenia współczynnika rozpylania.
2. Grupowanie atomów w klastery, podobnie jak w poprzednim etapie. Jednakże w tym etapie, maksymalna odległość dla której dwa atomy są uznane za związane (a więc należą do tego samego klastera) jest zdefiniowana dla każdej pary pierwiastków osobno, zgodnie z tabelą 4.1.
3. Tworzenie grup atomów związanych chemicznie. W tym celu, z listy atomów należących do każdego klastera (otrzymanego w poprzednim etapie) usuwane są atomy oznaczone przez implementację potencjału AIREBO jako niezwiązane chemicznie. Atomy te, dodawane są do zestawienia jako grupy jednoatomowe. To zestawienie wykorzystuje się do stworzenia widm masowych.

Tabela 4.1. Zasięg wiązania międzyatomowego dla węgla i wodoru, użyty w analizie

	H	C
H	1,5 Å	1,5 Å
C	1,5 Å	2,2 Å

4.2. Współczynniki rozpylania

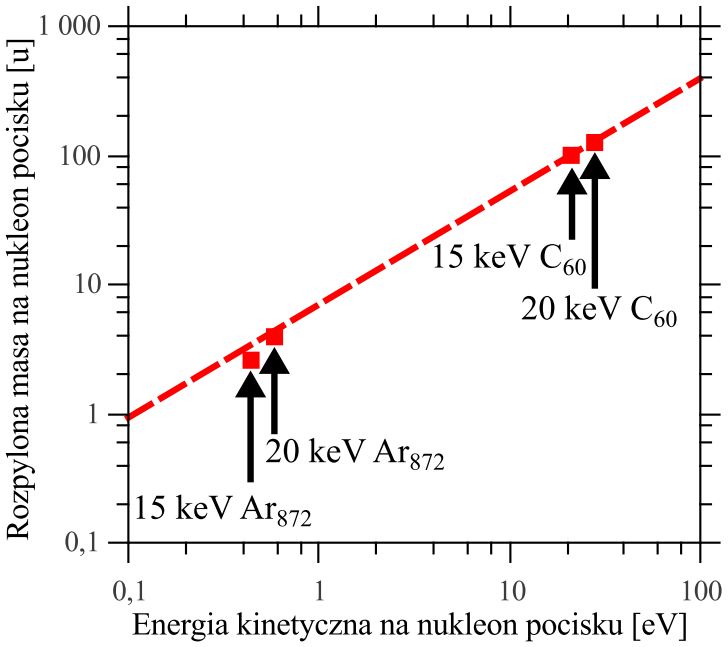
Całkowite współczynniki rozpylania otrzymano zliczając atomy uznane za rozpylone w ostatniej chwili symulacji. Sumując ich masy otrzymano całkowitą rozpyloną masę. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.2. Można zauważyć, że dla tej samej energii pierwotnej, pocisk Ar_{872} posiada większy współczynnik rozpylania niż pocisk C_{60}. Dla obu pocisków współczynnik rozpylania

jest większy dla energii pierwotnej równej 20 keV niż dla 15 keV. Zaobserwowano, że współczynnik rozpylania pocisku fullerenowego o energii 20 keV jest porównywalny ze współczynnikiem rozpylania pocisku argonowego o energii 15 keV.

Tabela 4.2. Współczynniki rozpylania oraz całkowita rozpylona masa

pocisk	C_{60}		Ar_{872}	
energia kinetyczna	15 keV	20 keV	15 keV	20 keV
całkowity współczynnik rozpylania	12 906	16 540	16 659	24 744
całkowita rozpylona masa [u]	72 265,8	92 526,43	93 064,06	138 343,89
całkowita rozpylona masa znormalizowana do masy β-karotenu	134,71	172,48	173,48	257,89

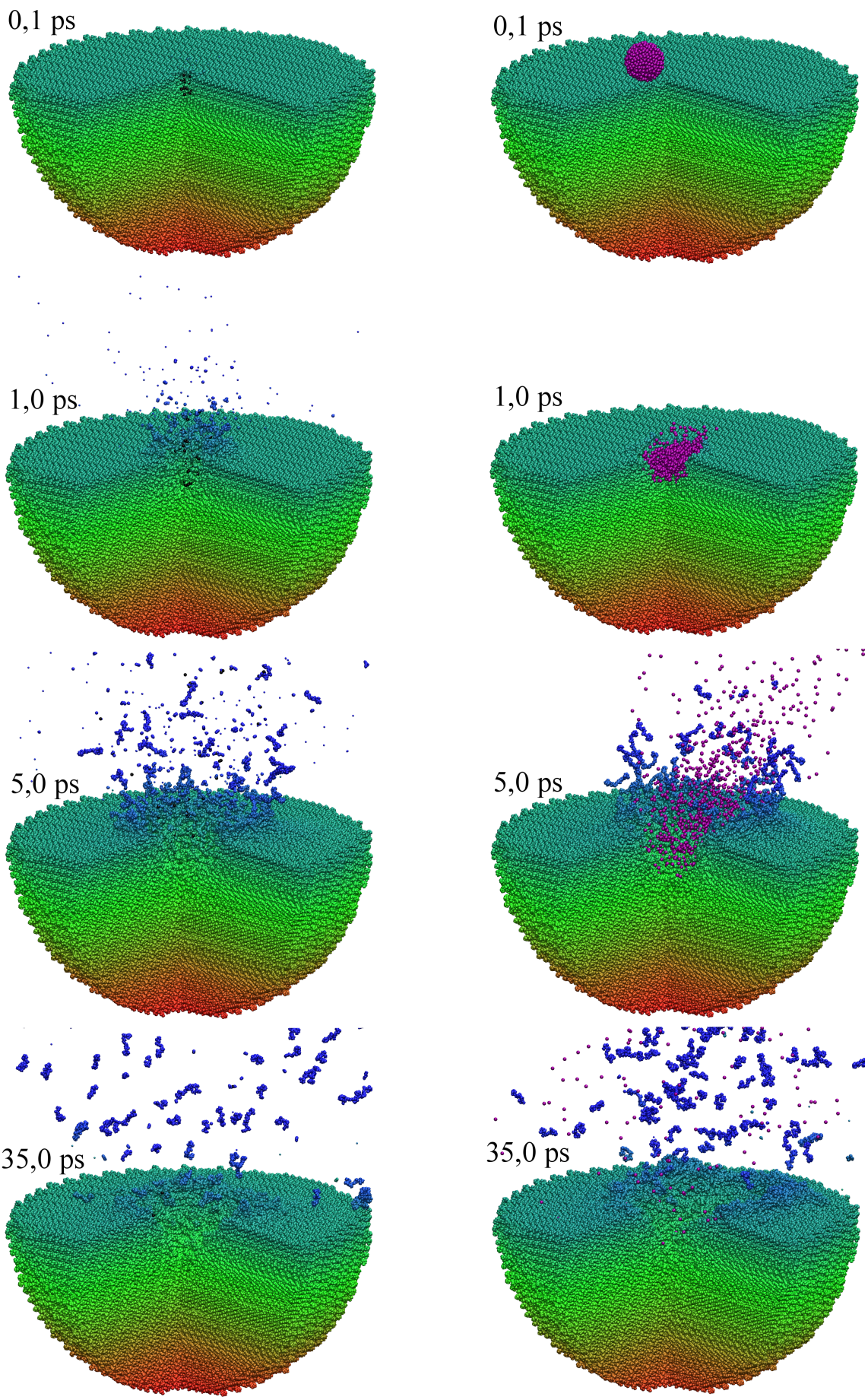
Zdecydowano się również na sprawdzenie zależności ilości rozpylonej masy na nukleon pocisku od energii pierwotnej przypadającej na nukleon pocisku. W innych pracach [27, 28] zauważono, że dane dla szerokiego zakresu energii pierwotnej, dla szeregu różnych pocisków, układają się na jednej krzywej. Podobnie jak w wyżej wymienionych pracach, badaną zależność wykreślono w skali podwójnie logarytmicznej i zamieszczono na rysunku 4.1. Przez punkty na wykresie można przeprowadzić linię, o takim samym trendzie jak w wyżej cytowanych pracach. Oznacza to, że badany model wykazuje tę samą zależność ilości rozpylonej masy na nukleon pocisku od energii pierwotnej przypadającej na nukleon pocisku. Ze względu na małą ilość danych, analiza kształtu krzywej jest bezzasadna.



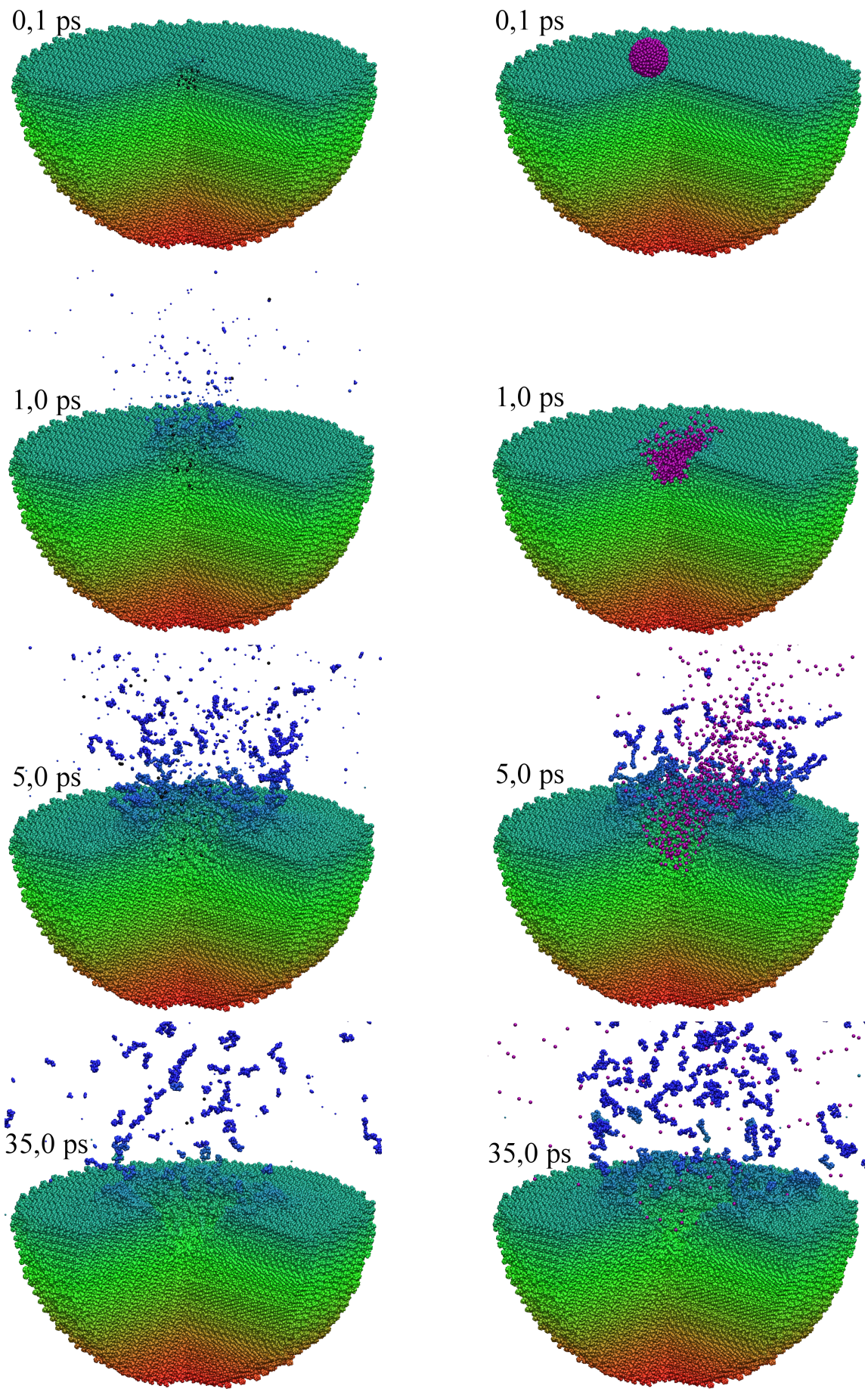
Rysunek 4.1. Zależność rozpylonej masy na nukleon pocisku od energii na nukleon pocisku.

4.3. Przebieg symulacji

Przebieg przeprowadzonych symulacji zilustrowano przy pomocy danych o położeniu atomów. Sporządzono rysunki dla czterech wybranych punktów czasu symulacji (0,1 ps, 1 ps, 5 ps i 35 ps). Uderzenia obu pocisków dla energii 15 keV umieszczono na rysunku 4.2, natomiast uderzenia dla energii 20 keV umieszczono na rysunku 4.3.



Rysunek 4.2. Ilustracja ewolucji badanego modelu dla pocisków C_{60} (po lewej) oraz Ar_{872} (po prawej) o energii kinetycznej 15 keV.



Rysunek 4.3. Ilustracja ewolucji badanego modelu dla pocisków C_{60} (po lewej) oraz Ar_{872} (po prawej) o energii kinetycznej 20 keV.

Na powyższych ilustracjach kolorem czarnym oznaczono atomy węgla pocisku fullerenowego, a kolorem purpurowym oznaczono atomy argonu pocisku klasterowego. Kolor atomów tarczy zależy od ich współrzędnej w kierunku prostopadłym do bombardowanej powierzchni. W celu lepszego zilustrowania przebiegu procesu rozpylania, pominięto rysowanie części atomów tarczy. Pominięte atomy znajdują się w wycinku przestrzeni ograniczonym płaszczyznami prostopadłymi do powierzchni tarczy, oraz prostopadłymi do siebie. Przecięcie tych płaszczyzn zawiera punkt uderzenia pocisku w tarczę. Jedna z płaszczyzn ograniczających pominiętą powierzchnię jest równoległa do trajektorii pocisku.

Na powyższych rysunkach zauważyć można różnice pomiędzy przebiegiem symulacji dla użytych pocisków. Rozpylanie przy pomocy pocisku Ar_{872} powoduje bardziej skorelowany ruch rozpylonych cząstek niż rozpylanie przy pomocy pocisku C_{60}. Innymi słowy, cząstki rozpylone przez klaster argonowy poruszają się w zbliżonym kierunku, w przeciwieństwie do cząstek wyrzuconych z powierzchni przez uderzenie fullerenu. Ponadto, klaster gazowy oddziałuje z powierzchnią przez dłuższy czas niż fulleren.

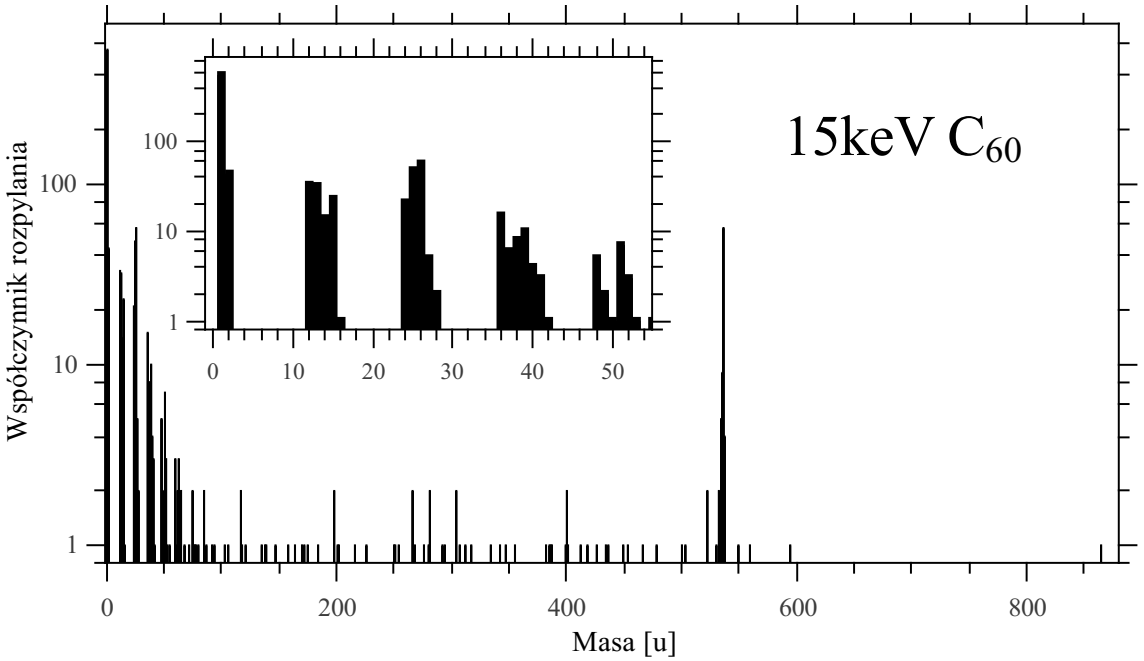
Już na pierwszy rzut oka widać, że pomiędzy pociskami występują istotne, z punktu widzenia rozpylania, różnice. Zostaną one zbadane w kolejnych podrozdziałach, celem oceny ich wpływu na fragmentację molekuł β-karotenu. Najpierw analizie poddane zostaną fragmenty zagnieżdżone w próbce w wyniku uderzenia pocisku, oraz widma masowe rozpylonych cząstek. Następnie prześledzony zostanie proces powstawania fragmentów na skutek bombardowania powierzchni pociskami.

4.4. Fragmentacja

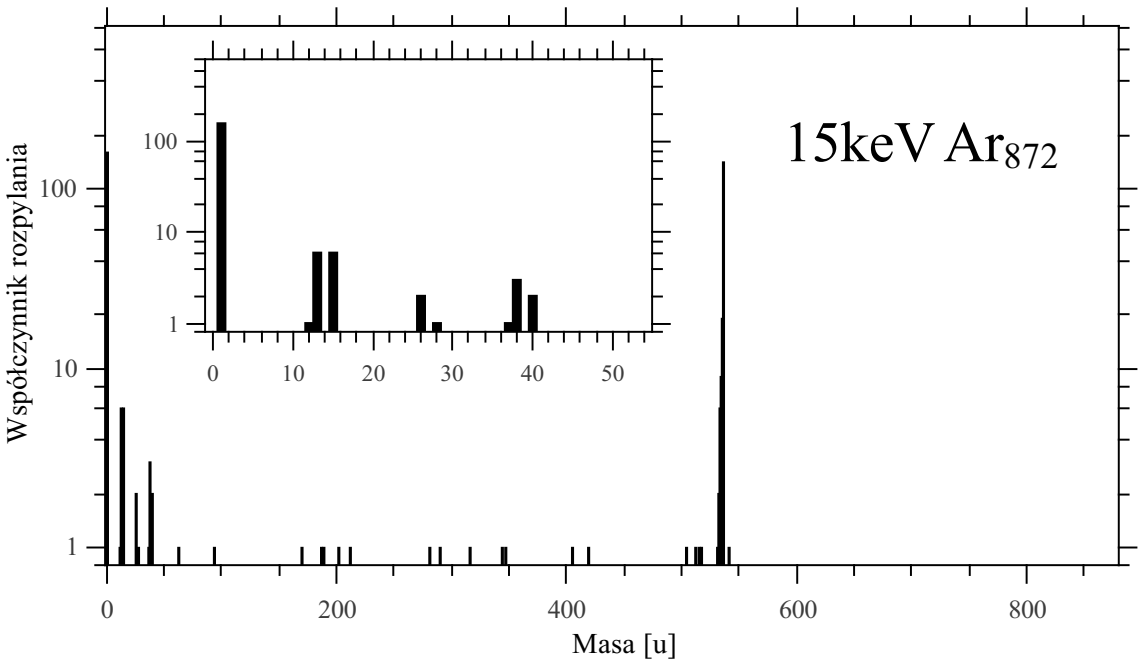
4.4.1. Charakterystyczne fragmenty

Na rysunkach 4.4, 4.6, 4.5 i 4.7 zamieszczono widma masowe cząstek uznanych za rozpylone po zakończeniu symulacji (to znaczy w 35 ps). Na wyżej wymienionych rysunkach współczynniki rozpylania wykreślono w skali logarytmicznej. Dla każdego widma masowego pokazano również zbliżenie dla przedziału mas $0-55$ u, ponieważ w tym zakresie występuje najwięcej fragmentów.

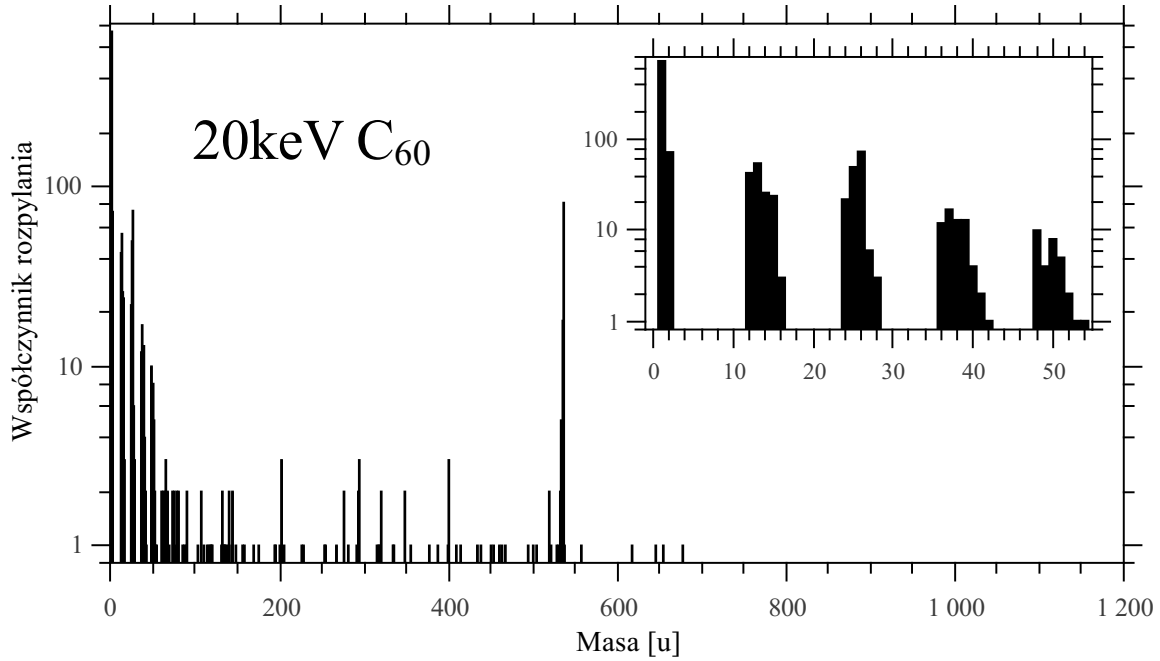
Fragmenty molekuł β-karotenu, które nie uległy rozpyleniu zostały wypisane w tabeli 4.3. Zarówno liczba, jak i różnorodność fragmentów zagnieżdżonych w próbce jest większa po uderzeniu pociskiem C_{60} niż pociskiem Ar_{872}. Uderzenie fullerenem powoduje pozostawienie w próbce niezwiązanych chemicznie z powierzchnią atomów wodoru, natomiast uderzenie klasterem gazowym pozostawia niemal wszystkie nierozpylone molekuły niepofragmentowane. Oznacza to, że pocisk Ar_{872} w dużo mniejszym stopniu zmienia stan chemiczny próbki niż czyni to pocisk C_{60}.



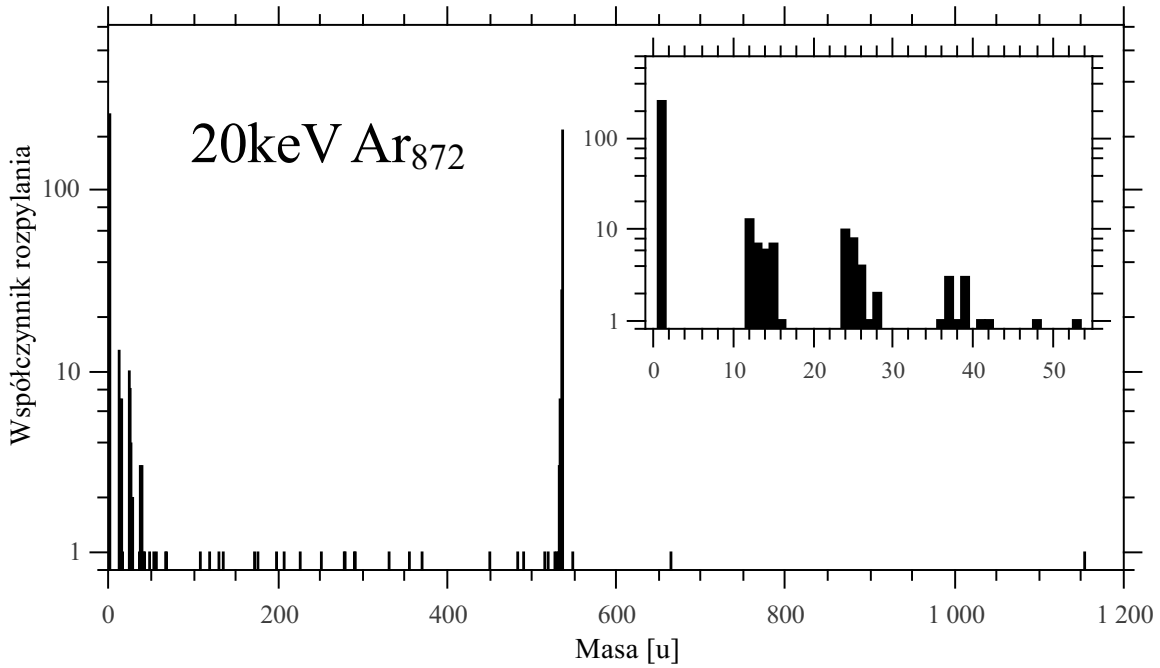
Rysunek 4.4. Widmo masowe cząstek rozpylonych przez uderzenie pocisku C_{60} o energii 15 keV w powierzchnię próbki β-karotenu pod kątem 45°.



Rysunek 4.5. Widmo masowe cząstek rozpylonych przez uderzenie pocisku Ar_{872} o energii 15 keV w powierzchnię próbki β-karotenu pod kątem 45°.



Rysunek 4.6. Widmo masowe cząstek rozpylonych przez uderzenie pocisku C_{60} o energii 20 keV w powierzchnię próbki β-karotenu pod kątem 45°.



Rysunek 4.7. Widmo masowe cząstek rozpylonych przez uderzenie pocisku Ar_{872} o energii 20 keV w powierzchnię próbki β-karotenu pod kątem 45°.

Tabela 4.3. Fragmenty, które zostały w próbce po uderzeniu pocisku

masa [u] \ pocisk	liczba fragmentów			
	C_{60} 15 keV	C_{60} 20 keV	Ar_{872} 15 keV	Ar_{872} 20 keV
1,0	14	18	0	2
13,0	1	0	0	0
15,0	2	0	0	0
25,0	1	0	0	0
26,0	0	2	0	0
135,2	0	1	0	0
255,3	0	1	0	0
281,3	0	1	0	0
334,3	0	1	0	0
373,3	0	1	0	0
413,4	0	1	0	0
500,2	0	0	1	0
503,4	0	1	0	0
533,5	0	0	0	1
535,5	2	3	0	0

Typowe fragmenty, na które rozpadały się molekuły β-karotenu można uporządkować w następujące szeregi względem ilości atomów węgla które zawierają:

— 0: H, H_2,

— 1: C, CH, CH_2, CH_3, CH_4,

— 2: C_2, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4.

W przypadku pierwszego szeregu można zaobserwować, że w widmach masowych cząstek rozpylonych przez pocisk Ar_{872} nie występują cząsteczki H_2. Znaleźć je można natomiast wśród cząsteczek rozpylonych przez pocisk C_{60}. Podobnie wygląda sytuacja dla cząsteczek zawierających 3 lub 4 atomy węgla. Mianowicie: w widmie dla pocisków argonowych występują pojedyncze przypadki rozpylenia takich cząstek, natomiast przy uderzeniu pocisku fullerenowego stanowią one niepomijalną część wyemitowanej masy. Warto również zaznaczyć, że w żadnym z otrzymanych widm masowych nie zauważono istotnego sygnału od pierścienia węglowego, który znajduje się na obu końcach molekuły β-karotenu. Oznacza to, że podczas fragmentacji molekuły β-karotenu, pierścienie na jego końcach również ulegały fragmentacji. Może to również oznaczać, że użyty w symulacjach potencjał źle modeluje stabilność takiej struktury. Wśród rozpylonych cząstek znajduje się również dużo molekuł β-karotenu pozbawionych od jednego do czterech atomów wodoru.

Na podstawie otrzymanych danych można stwierdzić, że wiązania atomów węgla z atomami wodoru w molekule β-karotenu zrywają się z większym prawdopodobieństwem, niż wiązania pomiędzy atomami węgla. Pomimo tego, że energie tych wiązań są do siebie zbliżone [29].

Należy w tym miejscu wspomnieć, że zarówno w rozpylonych, jak i zagnieżdżonych fragmentach występują atomy pocisku C_{60}. Są to zarówno pojedyncze atomy węgla oraz cząsteczki C_2, jak i atomy chemicznie związane z atomami powierzchni.

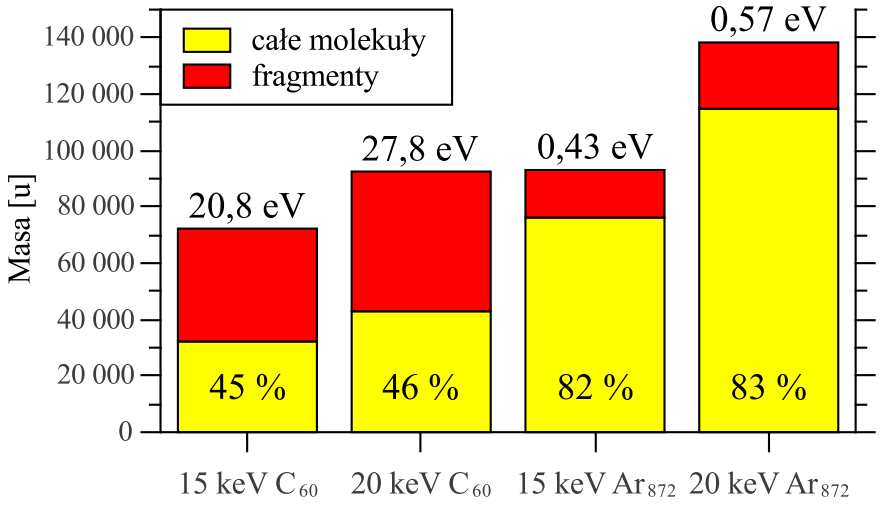
4.4.2. Stopień fragmentacji

W tabeli 4.4 zamieszczono liczbę molekuł β-karotenu, które uległy fragmentacji w wyniku uderzenia pocisku. Widać, że pociski C_{60} powodują rozbicie większej liczby molekuł niż pociski Ar_{872} o tej samej energii. Jest to skutek większej energii kinetycznej przypadającej na jeden atom pocisku fullerenowego w porównaniu z energią przypadającą na jeden atom pocisku klastera gazowego [28].

Tabela 4.4. Liczba molekuł β-karotenu rozbitych przez uderzenie oraz rozpylonych w całości

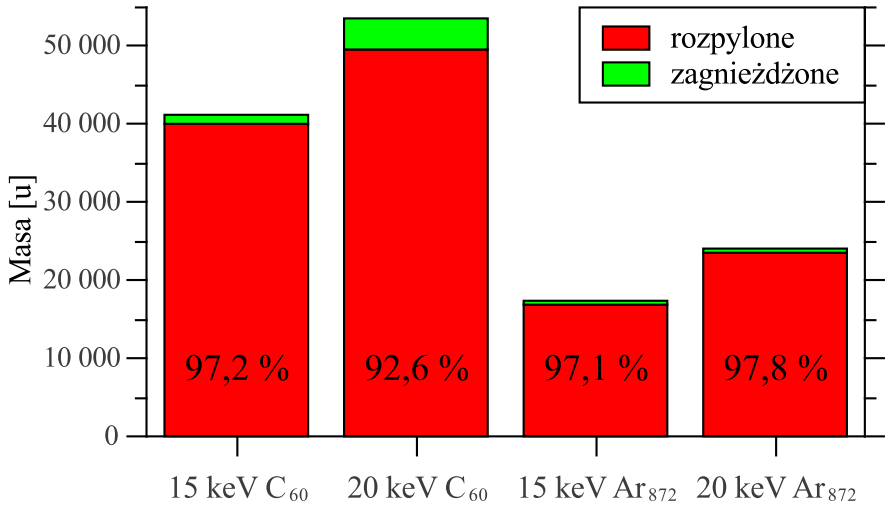
pocisk	C_{60}		Ar_{872}	
energia kinetyczna	15 keV	20 keV	15 keV	20 keV
rozbite molekuły	78	108	50	67
rozpylone molekuły	60	80	142	214

Rozbicie większej liczby molekuł przez pociski C_{60} powoduje, że pomimo mniejszego współczynnika rozpylenia, ich uderzenie powoduje wyemitowanie większej masy w postaci fragmentów, niż w przypadku pocisków Ar_{872}. Na rysunku 4.8 wykreślono porównanie całkowitej rozpylonej masy wraz z jej podziałem na fragmenty i całe molekuły. Na tym rysunku umieszczono również informację jaką część rozpylonej masy stanowią nierozbite molekuły β-karotenu. Dokładną liczbę całych wyemitowanych molekuł zamieszczono w tabeli 4.4.



Rysunek 4.8. Stopień fragmentacji rozpylonej masy. Na wykresie wypisano procent masy rozpylony w formie niepofragmentowanych molekuł oraz energię przypadającą na nukleon pocisku.

Jak widać w tabeli 4.3, bezwzględna liczba fragmentów zagnieżdżonych w próbce po uderzeniu jest większa dla pocisków fullerenowych. W związku z tym, pocisk Ar_{872} lepiej nadaje się do rozpylania substancji organicznych na potrzeby badania metodą spektrometrii masowej. Na wykresie 4.9 przedstawiono całkowitą masę fragmentów molekuł, z zaznaczeniem jaka jej część uległa rozpyleniu, a jaka pozostała w próbce po uderzeniu. Zgodnie z przewidywaniami, dla obu pocisków zaobserwowano mechanizm samooczyszczania powierzchni przez pociski wieloatomowe [1]. Dlatego liczba fragmentów pozostawionych w tarczy jest niewielka.

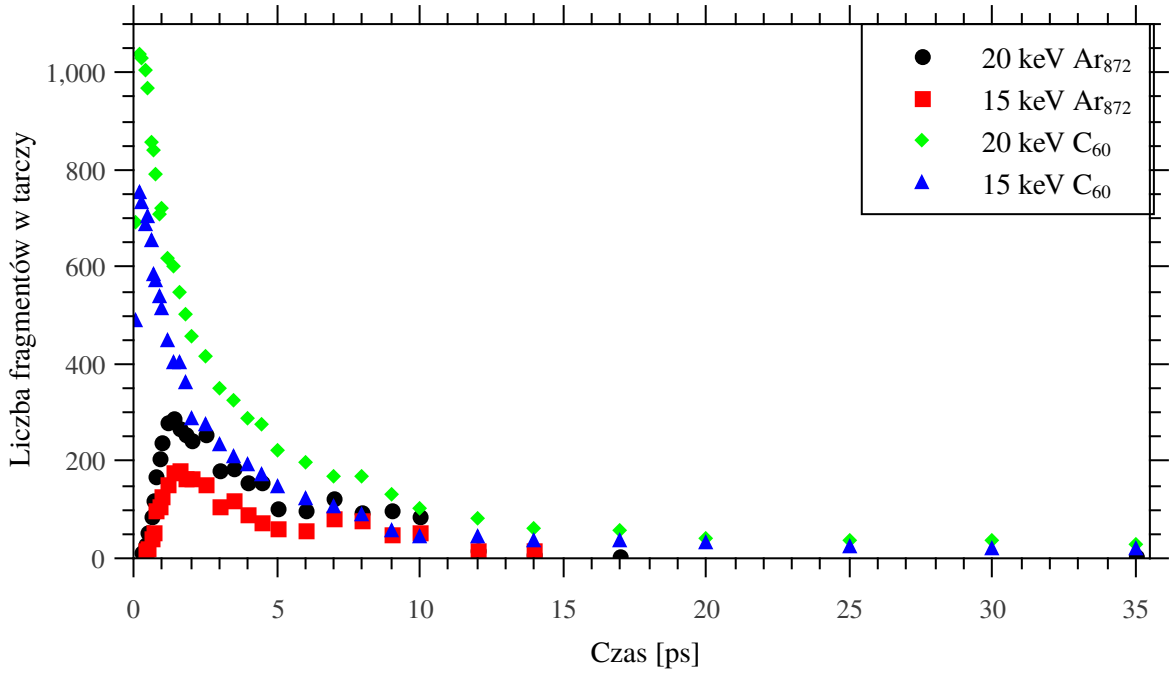


Rysunek 4.9. Lokalizacja fragmentów molekuł β-karotenu 35 ps po uderzeniu pocisku.

Największy względny współczynnik rozpylenia w każdym symulowanym uderzeniu występuje na granicach widma masowego. Są to z jednej strony atomy wodoru oraz cząsteczki H_2, a z drugiej całe molekuły β-karotenu oraz takie, od których oderwany został jeden lub więcej atomów wodoru. Względna liczba fragmentów zawierających od 4 do 38 atomów węgla jest bardzo mała (zarejestrowano pojedyncze przypadki). Co oznacza, że w zasadzie molekuły albo wyrzucane są w całości (z małą modyfikacją poprzez oderwanie od 1 do 4 atomów wodoru), albo ulegają fragmentacji na bardzo małe cząsteczki (zawierające do 4 atomów węgla). Przy czym ten efekt jest bardziej widoczny dla pocisków klasterowych.

4.4.3. Moment tworzenia fragmentów

Analiza przebiegu fragmentacji molekuł β-karotenu w domenie czasowej pozwala na zilustrowanie dynamiki tego procesu. Na rysunku 4.10 przedstawiono zależność liczby fragmentów w powierzchni od czasu. Różny czas rozpoczęcia rozbijania molekuł próbce przez pociski C_{60} i Ar_{872} wynika z warunków początkowych symulacji. Ponieważ fulleren jest lżejszy niż użyty klaster argonu, to przy tej samej energii kinetycznej pocisk C_{60} będzie miał większą prędkość niż pocisk Ar_{872}. A więc szybciej dotrze do powierzchni i rozpocznie proces rozpylania.

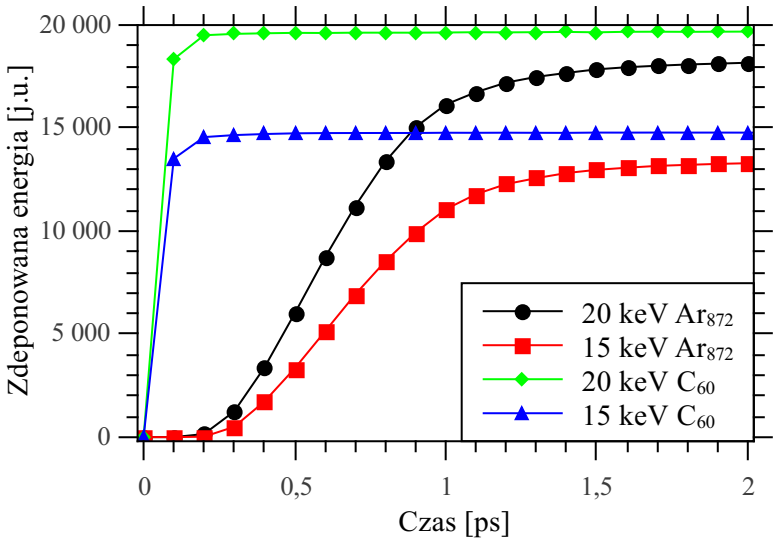


Rysunek 4.10. Zależność liczby fragmentów w tarczy od czasu symulacji.

Maksymalna liczba fragmentów na rysunku 4.10 jest proporcjonalna do liczby zerwanych wiązań chemicznych. Widać więc, że pocisk C_{60} powoduje rozerwanie dużo większej liczby wiązań niż pocisk Ar_{872}. Na tym rysunku widać również większą liczbę fragmentów pozostawionych w tarczy przez pocisk fullerenowy niż pocisk klasterowy.

Na rysunku 4.11 wykreślono zależność energii zdeponowanej w tarczy od czasu. Różnica w przebiegu tej zależności pomiędzy wykresami dla pocisku C_{60} i Ar_{872} ilustruje jak różne są skale czasowe oddziaływania tych pocisków z próbką. Pocisk fullerenowy deponuje całą energię w czasie 0,2 ps, natomiast pociskowi argonowemu zajmuje to ponad 1 ps. Różnica w przebiegu przekazu energii wynika między innymi ze wspomnianej wyżej różnicy prędkości pierwotnej atomów pocisków, oraz z różnicy stosunków mas atomów pocisku do mas atomów tarczy. Atomy argonu są dużo cięższe niż atomy węgla, w związku z czym w każdym zderzeniu z atomami węgla i wodoru, które budują β- karoten, tracą mniej energii kinetycznej, a kierunek ich pędu ulega mniejszej zmianie.

Warto zauważyć, że pocisk C_{60} deponuje w tarczy więcej energii niż pocisk Ar_{872} o tej samej energii pierwotnej. Pomimo tego, współczynnik rozpylania wykazuje odwrotną zależność. Oznacza to, że pocisk fullerenowy wytraca znacznie większą część swojej energii na zrywaniu wiązań chemicznych pomiędzy atomami bombardowanej próbki niż klaster gazowy. W związku z czym mniejsza część energii pierwotnej pocisku C_{60} niż pocisku Ar_{872} prowadzi do rozpylania materiału tarczy.



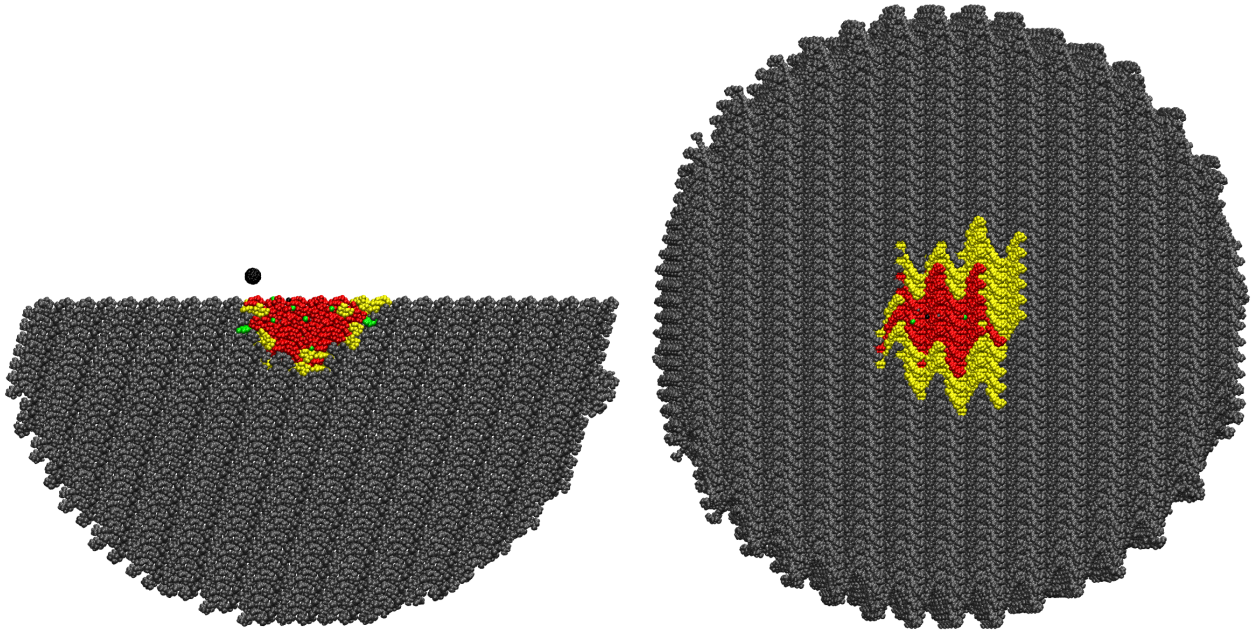
Rysunek 4.11. Zależność energii zdeponowanej w tarczy od czasu symulacji.

4.4.4. Miejsce tworzenia fragmentów

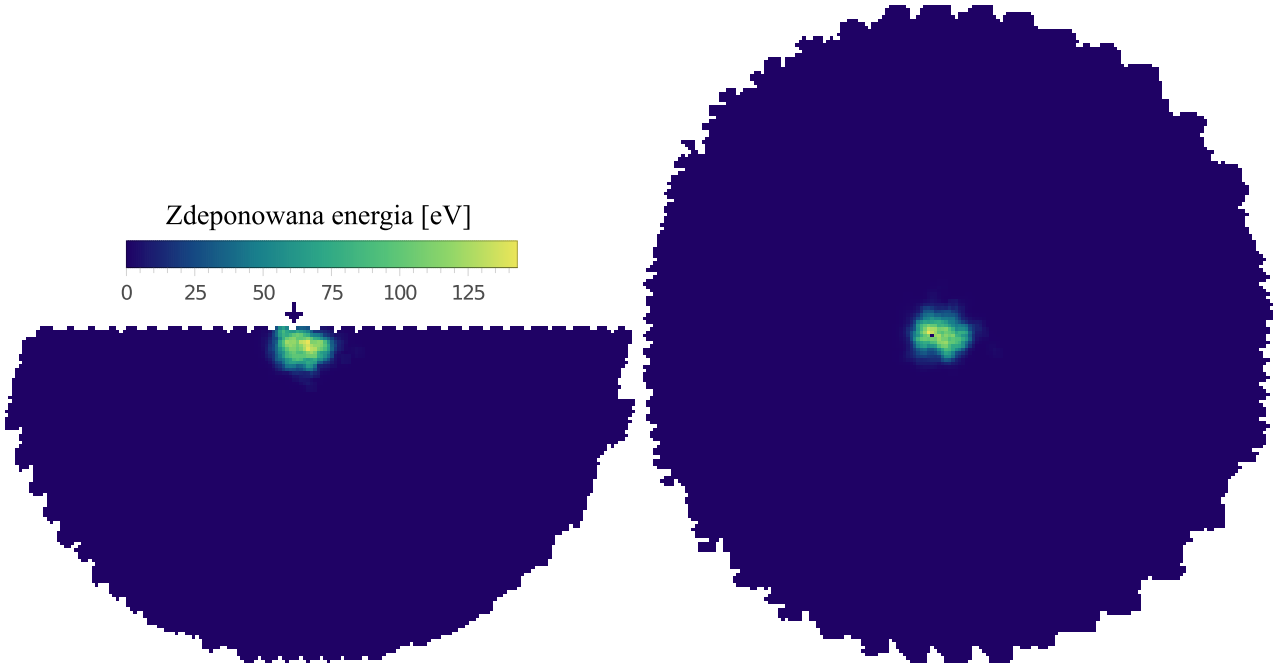
Żeby zilustrować miejsce, w którym następuje fragmentacja, sporządzono ilustracje pokazujące tarczę w momencie przed uderzeniem pocisku: z góry oraz przekrój boczny o grubości 12 Å (4.12, 4.14, 4.16, 4.18). Na tych rysunkach zaznaczono różnymi kolorami molekuły rozpylone w całości, rozpylone fragmenty, oraz fragmenty zagnieżdżone w próbce wskutek uderzenia pocisku.

Informację prezentowaną przez wyżej opisane ilustracje uzupełniono sporządzając wykresy gęstości zdeponowanej energii (4.13, 4.15, 4.17, 4.19). Gęstość zdeponowanej przez pociski energii została obliczona dla kroku czasowego, w którym zdeponowane zostało 90% całkowitej zdeponowanej energii, jak zaproponowano w [30]. Jest to 0,1 ps dla C_{60}, 1,2 ps dla Ar_{872} o energii 15 keV i 1,1 ps dla Ar_{872} o energii 20 keV. Sporządzono analogiczne do wyżej wymienionych rzuty: z góry oraz z przekrój boczny. Każdy kwadrat na rysunku gęstości zdeponowanej energii reprezentuje powierzchnię o wymiarach 2 Å na 2 Å, dla której zsumowano zdeponowaną energię wzdłuż osi prostopadłej do powierzchni wykresu.

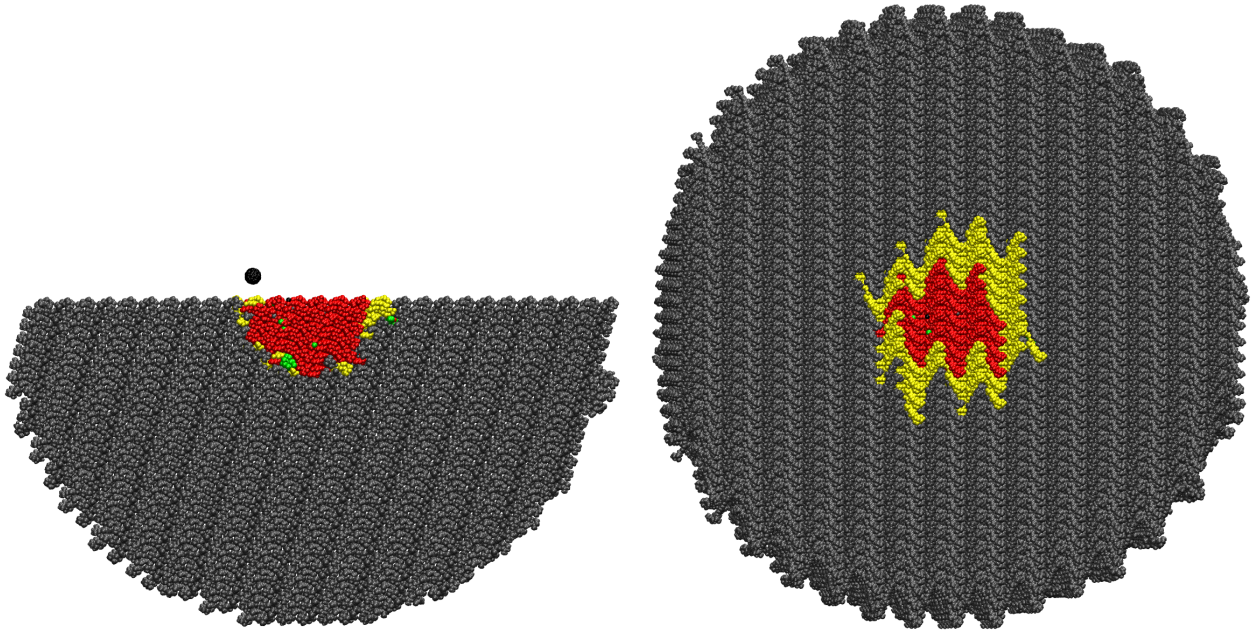
Na rysunkach z oznaczonymi atomami oraz na rysunkach gęstości zdeponowanej energii, czarną kropką lub strzałką oznaczono punkt uderzenia środka ciężkości pocisku w powierzchnię.



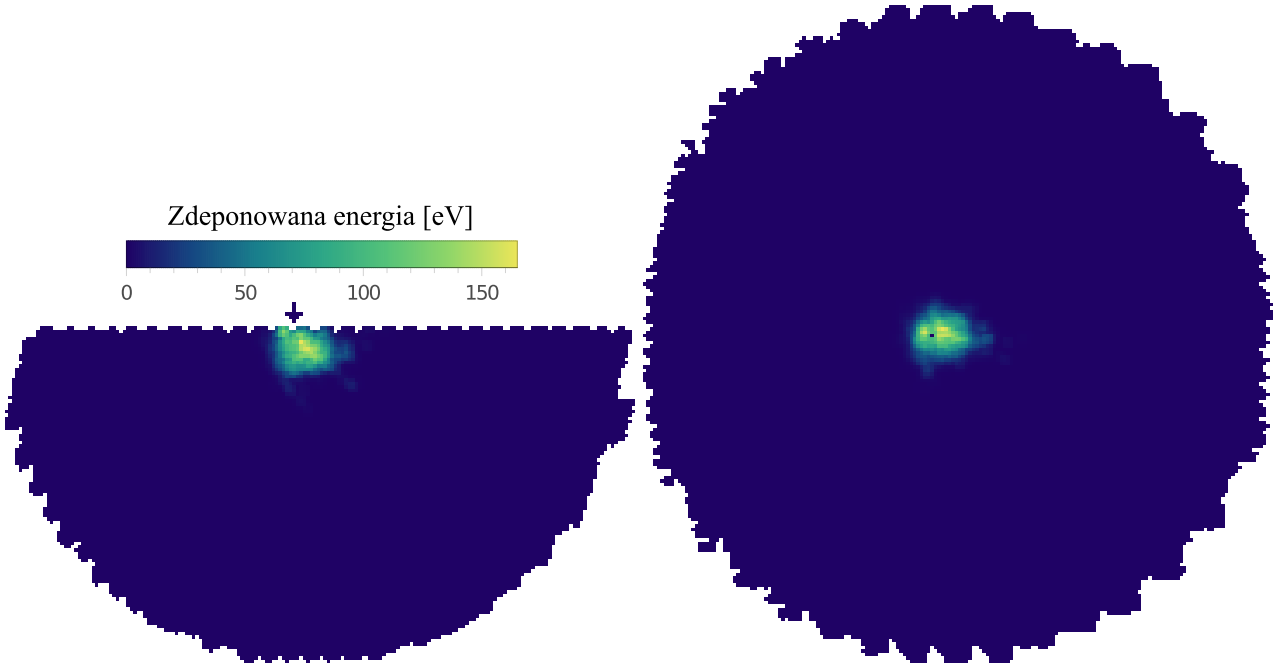
Rysunek 4.12. Miejsce pochodzenia rozpylonych fragmentów (czerwone), całych molekuł (żółte) oraz zagnieżdżonych fragmentów (zielone) przy uderzeniu pocisku C_{60} o energii 15 keV.



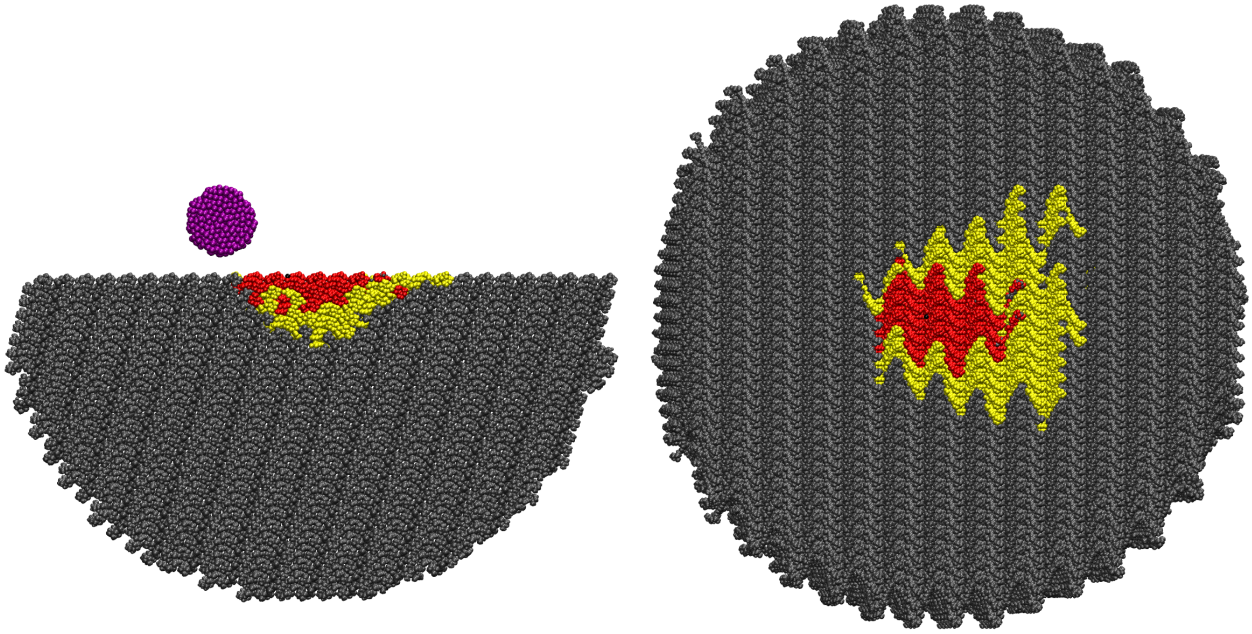
Rysunek 4.13. Gęstość energii zdeponowanej przez pocisk C_{60} o energii 15 keV w 0,1 ps symulacji. Strzałka wskazuje punkt uderzenia. Rozdzielczość 2 Å.



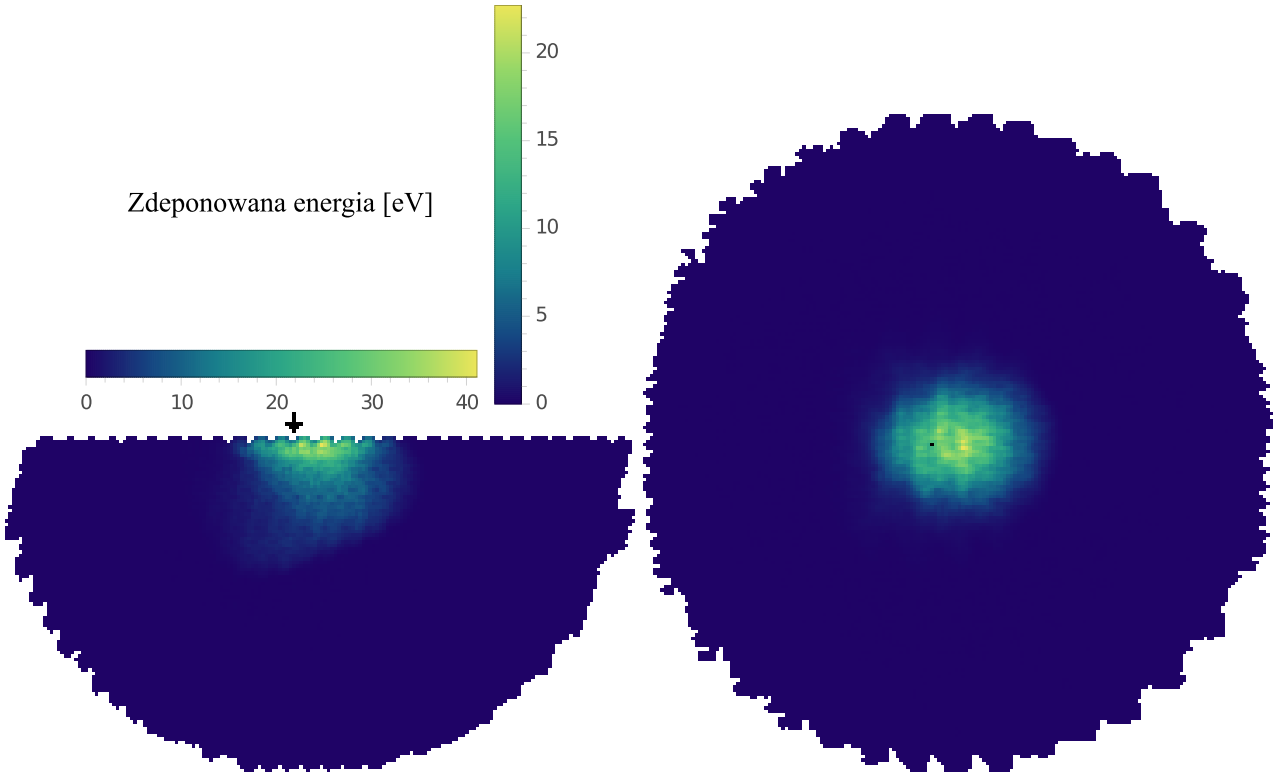
Rysunek 4.14. Miejsce pochodzenia rozpylonych fragmentów (czerwone), całych molekuł (żółte) oraz zagnieżdżonych fragmentów (zielone) przy uderzeniu pocisku C_{60} o energii 20 keV.



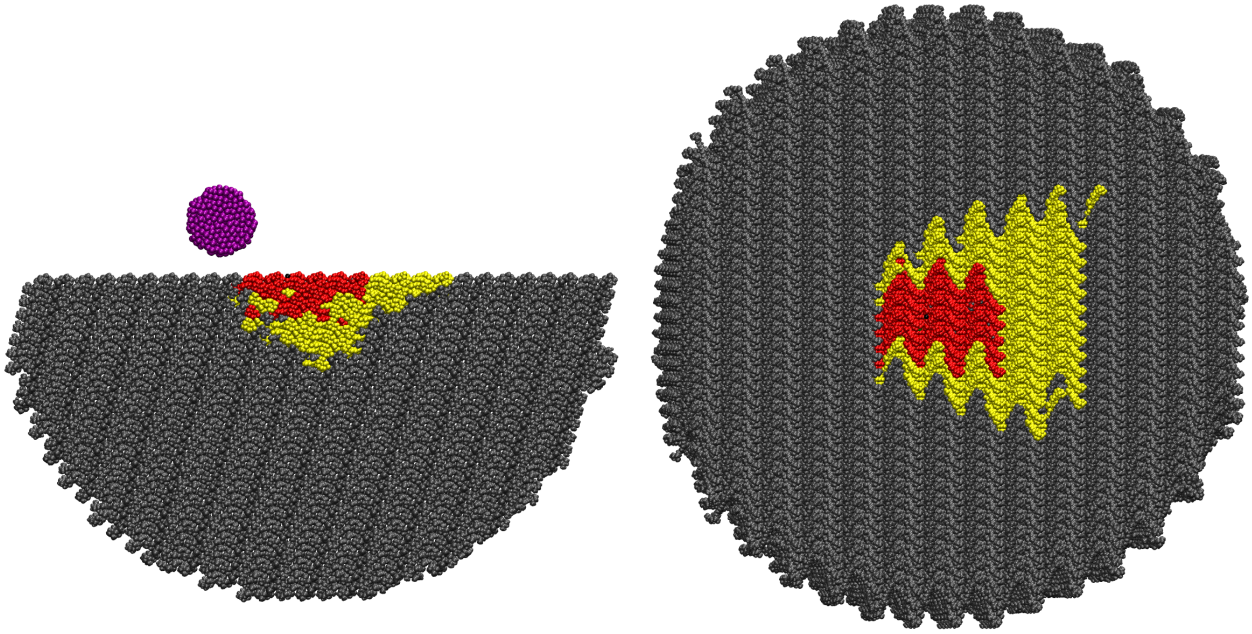
Rysunek 4.15. Gęstość energii zdeponowanej przez pocisk C_{60} o energii 20 keV w 0,1 ps symulacji. Strzałka wskazuje punkt uderzenia. Rozdzielczość 2 Å.



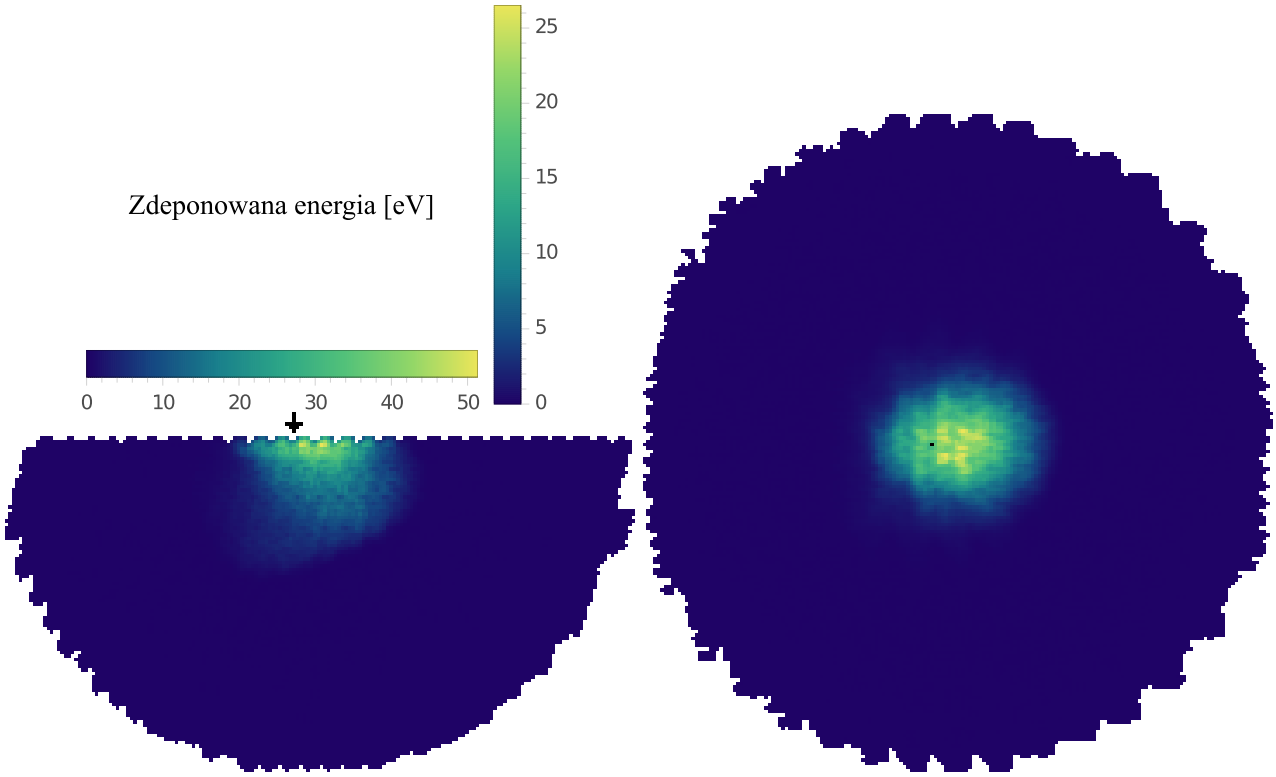
Rysunek 4.16. Miejsce pochodzenia rozpylonych fragmentów (czerwone), całych molekuł (żółte) oraz zagnieżdżonych fragmentów (zielone) przy uderzeniu pocisku Ar_{872} o energii 15 keV.



Rysunek 4.17. Gęstość energii zdeponowanej przez pocisk Ar_{872} o energii 15 keV w 1,2 ps symulacji. Strzałka wskazuje punkt uderzenia. Rozdzielczość 2 Å.



Rysunek 4.18. Miejsce pochodzenia rozpylonych fragmentów (czerwone), całych molekuł (żółte) oraz zagnieżdżonych fragmentów (zielone) przy uderzeniu pocisku Ar_{872} o energii 20 keV.



Rysunek 4.19. Gęstość energii zdeponowanej przez pocisk Ar_{872} o energii 20 keV w 1,1 ps symulacji. Strzałka wskazuje punkt uderzenia. Rozdzielczość 2 Å.

Już na pierwszy rzut oka zauważyć można korelację pomiędzy miejscem pochodzenia fragmentów, a obszarem, gdzie gęstość zdeponowanej energii jest największa. Całe molekuły emitowane są natomiast w większości z obszarów, gdzie pocisk nie zdeponował swojej energii. Oznacza to, że całe molekuły zostały wyrzucone z powierzchni przez inne atomy powierzchni rozpędzone na skutek uderzenia pocisku. Uderzenie pocisku powoduje powstanie fali uderzeniowej, wyrzucającej atomy z próbki. Ponieważ pociski uderzają w powierzchnię pod kątem 45°, fala uderzeniowa jest skierowana wzdłuż trajektorii pocisku (na rysunkach od lewej do prawej). Stąd więcej całych molekuł wyemitowanych zostaje z obszaru po drugiej stronie punktu uderzenia pocisku, niż z którego nadlatywał pocisk. Taki skorelowany ruch wielu atomów pozwala na emisję całych molekuł w łagodny sposób - bez rozrywania wiązań wewnątrz β-karotenu.

Uwagę zwraca również różnica głębokości, na której pociski C_{60} i Ar_{872} deponują energię. Mianowicie, pocisk klasterowy deponuje swoją część swojej energii dużo głębiej niż fulleren o tej samej energii pierwotnej. Koreluje to z wspomnianą wcześniej różnicą w charakterach zderzeń pomiędzy atomami pocisku z atomami tarczy, wynikającą z różnicy mas atomów argonu i węgla. Dodatkowo różnica w ilości atomów budujących pocisk powoduje, że w przypadku klasterów gazowych efekty kolektywne oddziaływania pocisku z powierzchnią grają większą rolę.

4.5. Zagnieżdżenie atomów pocisku w próbce

W tabeli 4.5 umieszczono liczbę atomów pocisku, które zostały zagnieżdżone w tarczy w wyniku uderzenia. Ponieważ statystyka jest niewielka, można jedynie stwierdzić, że potencjał pozwala odtworzyć proces implantacji atomów pocisku w uderzanej próbce i zjawisko to jest mało prawdopodobne.

Tabela 4.5. Liczba atomów pocisku, która została zagnieżdżona w próbce

	C_{60}	Ar_{872}
15 keV	4	0
20 keV	1	1

5. Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesu fragmentacji molekuł β-karotenu podczas rozpylania pociskami Ar_{872} oraz C_{60}. Zostało to zrealizowane poprzez analizę wyników symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej procesu bombardowania kryształu β-karotenu pociskami C_{60} i Ar_{872}. Interpretacja otrzymanych wyników została wykonana przy pomocy widm masowych oraz szeregu statystyk sporządzonych w oparciu o dane pochodzące z przeprowadzonych symulacji. Do interpretacji wyników posłużono się również ilustracjami stworzonymi przy pomocy danych z symulacji.

Analiza charakterystycznych fragmentów, na które rozpadały się molekuły β-karotenu wykazała, że zrywanie wiązań atomów węgla z atomami wodoru jest bardziej prawdopodobne niż zrywanie wiązań pomiędzy atomami węgla. W widmach rozpylonych cząstek nie zaobserwowano istotnego sygnału od pierścienia węglowego, który znajduje się na obu końcach molekuły β-karotenu.

Przeprowadzona analiza porównawcza pocisków C_{60} i Ar_{872} pozwala stwierdzić, że klaster argonowy jest lepszy w zastosowaniu do rozpylania substancji organicznych na potrzeby techniki SIMS. Wynika to po pierwsze z powodowania mniejszej fragmentacji molekuł organicznych, co ułatwia analizę widma masowego. Po drugie, klaster argonowy w mniejszym stopniu modyfikuje bombardowaną powierzchnię, co czyni z niego lepszy pocisk do profilowania głębokościowego próbek organicznych. Po trzecie, pocisk Ar_{872} cechuje się większym współczynnikiem rozpylania niż pocisk C_{60} o tej samej pierwotnej energii kinetycznej.

Analiza miejsca pochodzenia rozpylonych fragmentów oraz map gęstości zdeponowanej energii pozwala zasugerować, że mechanizm oczyszczania powierzchni przez badane pociski jest silnie związany z gęstością zdeponowanej energii. W przeprowadzonych symulacjach, gęstość energii zdeponowanej pod powierzchnią jest zbyt mała, by rozbić molekułę, ale wystarczająca, żeby rozpylić ją w całości. Dlatego fragmenty, powstałe w bliskiej okolicy miejsca uderzenia pocisku są unoszone przez całe molekuły rozpylone z obszarów położonych dalej od miejsca uderzenia.

Bibliografia

[1] N. Winograd *Anal. Chem.* 77 **2005** 142-149

[2] J.C. Vickerman (red.), D. Briggs (red.) *ToF-SIMS: Material analysis by mass spectrometry* Wyd. 2 IM Publications LLP, SurfaceSpectra Limited **2013** i referencje tam cytowane

[3] P. Sigmund *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 135 **1998** 1-15

[4] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Sharff, P.V. Thomsen *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 33 **1963** no. 10

[5] J. Schou *CAS 2006: Vacuum in Accelerators, Proceedings* **2007** 169-178

[6] P. Sigmund, R. Behrisch (red.) *Sputtering by Particle Bombardment I, Top. Appl. Phys.* 47 Springer **1981** 9-71

[7] H.H. Andersen, H.L. Bay *J. Appl. Phys.* 45 **1974** 953-954

[8] P. Sigmund *Thin Solid Films* 520 **2012** 6031-6049

[9] M.P. Seah *J. Vac. Sci. Technol. A* 26 **2008** 660-667

[10] H.M. Urbassek, C. Anders, Y. Rosandi *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 269 **2011** 947-954

[11] K.E. Ryan, I.A. Wojciechowski, B.J. Garrison *J. Phys. Chem. C* 111 **2007** 12822-12826

[12] B.J. Garrison, Z. Postawa, *Computational view of surface based organic mass spectrometry*, Mass Spectrometry Reviews 27 **2008** 289-315

[13] M.P. Allen, D.J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids* Clarendon Press, Oxford **1992**

[14] D.W. Heermann tł. A. Adamczyk, *Podstawy Symulacji Komputerowych w Fizyce* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa **1997**

[15] J.E. Lennard-Jones *Proc. R. Soc. Lond. A* 106 **1924** 463-477

[16] P. Atkins, J. de Paula *Physical Chemistry* N.Y. W.H. Freeman Company **2006**

[17] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack *Phys. Rev. B* 15 **1977** 2458-2468

[18] R.A. Aziz, M.J. Salman *Mol. Phys.* 58 **1986** 679-697

[19] A. Ralston *Wstęp do analizy numerycznej* PWN, Warszawa **1972**

[20] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison *J. Chem. Phys.* 112 **2000** 6427-6486

[21] D.W. Brenner *Phys. Rev. B* 42 **1990** 9458-9471

[22] B.J. Garrison, P.B.S. Kodali, D. Srivastava *Chem. Rev.* 96 **1996** 1327-1341

[23] E.R. Dobbs, G.O. Jones *Rep. Prog. Phys.* XX **1957** 516-564

[24] Ł. Rzeźnik *Modelowanie komputerowe mechanizmu erozji warstw organicznych wywołanej strumieniem klasterów o niewielkich prędkościach, zbudowanych z atomów gazów szlachetnych* rozprawa doktorska, IF UJ **2010**

[25] *http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/*

[26] D.E. Harrison Jr, L.W. Moore, H.T. Holcombe *Radiatt. Eff.* 17 **1973** 167-183

[27] C. Anders, H.M. Urbassek, R.E. Johnson *Phys. Rev. B* 70 **2004** 155404

[28] A. Delcorte, B.J. Garrison, K. Hamraoui *Anal. Chem.* 81 **2009** 6676-6686

[29] M.J.S Dewar, C. de Llano *J. Am. Chem. Soc.* 91 **1969** 789-795

[30] K.E. Ryan, B.J. Garrison *Anal. Chem.* 80 **2008** 6666-6670