Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Michał Kański

Nr albumu: 1062263

Modelowanie komputerowe procesu modyfikacji warstw polimerowych PLA pociskami C_{60}

Praca magisterska
na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Zbigniewa Postawy
Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Kraków 2015

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

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi prof. dr. hab. Zbigniewowi Postawie za cenną pomoc okazaną przy tworzeniu tej pracy magisterskiej, za dobre rady i owocne dyskusje.

Chciałbym również podziękować Dawidowi i Grzegorzowi za przyjazną atmosferę w pokoju oraz mojej rodzinie za nieustanne wspieranie mnie we wszystkich moich zamierzeniach.

Spis treści

1. Wstęp 5
2. Część teoretyczna 5
2.1. Spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS) 5
2.1.1. Tryby pracy spektrometru SIMS 6
2.1.2. Następstwa bombardowania powierzchni 7
2.1.6. Budowa spektrometru SIMS 10
2.1.7. Detektory jonów 10
2.1.8. Pociski 11
2.1.9. Profilowanie głębokościowe 14
2.2. Polimery 16
2.2.1. Oddziaływanie promieniowania na polimery 16
2.2.2. Profilowanie głębokościowe polimerów 17
3. Dynamika molekularna 19
3.1. Metoda Verleta 19
3.2. Potencjały 20
3.2.1. Potencjał Lennarda-Jonesa 21
3.2.2. Potencjał Zieglera-Biersacka-Littmarka (ZBL) 21
3.2.3. Potencjał reaxFF (Chenoweth, et al., 2008) 22
4. Wyniki badań 24
4.1. Cel badań 24
4.2. Analiza poprawności modelu 24
4.2.1. Reakcje prowadzące do emisji tlenków węgla 24
4.2.2. Reakcje rozpadu węglowodorów 26
4.2.3. Reakcje z tlenem 26
4.2.4. Analiza porównawcza 29
4.2.5. Zderzenia wysokoenergetyczne 30
4.3. Próbka badawcza 31
4.4. Wyniki symulacji 33
4.4.1. Niewielkie molekuły gazowe 36
4.4.2. Fragmenty węglowodorowe 38
5. Podsumowanie i wnioski 40
6. Bibliografia 40

1. Wstęp

Nanotechnologia stała się w ostatnim okresie jednym z wiodących tematów badań naukowych. Postęp umożliwił tworzenie coraz mniejszych i bardziej skomplikowanych układów, np. obecnie produkowane procesory stosowane w komputerach osobistych, cechują się 14-nanometrowym procesem technologicznym. Rozwijająca się miniaturyzacja wymusiła rozwój technik badawczych, pozwalających na badanie składu chemicznego materiałów, takich jak spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS). Technika ta, oprócz obrazowania struktur nieorganicznych, pozwala na analizę zarówno powierzchni jak i wnętrza znacznie bardziej skomplikowanych układów biologicznych. Polega ona na bombardowaniu (rozpylaniu) powierzchni próbki jonami, takimi jak zjonizowane pociski atomowe, klastry argonu, czy molekuły C_{60}. Emitowany materiał jest następnie analizowany przy pomocy spektrometru masowego.

Pomimo ponad 50 lat rozwoju tej metody badawczej znaczna część procesów zachodzących w czasie bombardowania układów organicznych nie posiada przekonywującego opisu teoretycznego. Narzędziem, umożliwiającym tworzenie realistycznych hipotez jest modelowanie komputerowe. Do tej pory wszystkie konstruowane modele, służące do symulowania rozpylania układów organicznych, były jedynie modelami przybliżonymi, w których ugrupowania atomów zastępowano pojedynczymi cząstkami (tzw. metoda *coarse-grain*).

Celem niniejszej pracy było stworzenie pierwszego w pełni atomistycznego modelu, służącego do symulowania procesu bombardowania powierzchni materiałów organicznych pociskami C_{60}. Następnie został on wykorzystany do zweryfikowania hipotezy, dotyczącej mechanizmu rozpylania grupy polimerów takich jak poli(kwas mlekowy), w których ten proces zachodzi znacznie bardziej wydajnie niż w pozostałych układach (np. polistyren). Materiały te zawierają w swojej strukturze tlen, który miałby powodować rozpad łańcuchów na chmurę niewielkich fragmentów gazowych, takich jak tlenek i dwutlenek węgla oraz wodór. Znacznie większa objętość właściwa powstałych molekuł teoretycznie powinna ułatwiać zachodzenie procesu rozpylania (Mahoney, 2010).

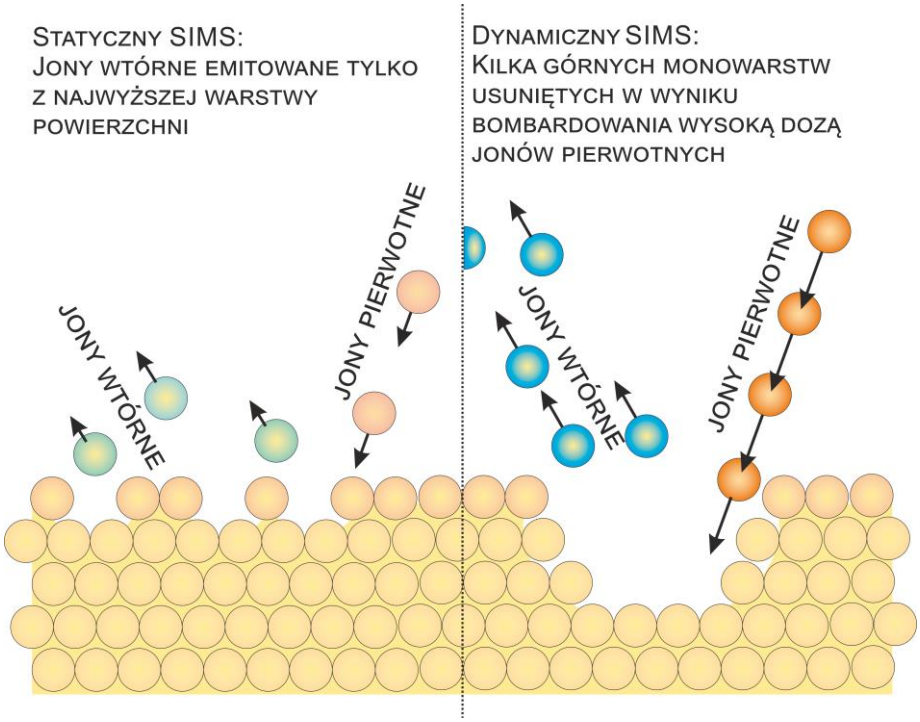
2. Część teoretyczna

2.1. Spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS)

Metoda badawcza opracowana w latach sześćdziesiątych XX wieku, umożliwiająca badanie składu chemicznego materiałów (Mahoney, 2010). Polega ona na bombardowaniu badanej powierzchni wiązką naładowanych (najczęściej dodatnio) cząstek. W momencie uderzenia następuje przekazanie energii od pocisków do materiału i tzw. kaskada zderzeń. Jedną z jej konsekwencji jest wtórna emisja neutralnych oraz zjonizowanych fragmentów materiału z powierzchni – stąd nazwa techniki – SIMS (ang. *Secondary Ion Mass Spaectrometry*). Spektrometria masowa jonów wtórnych umożliwia zarówno badanie składu pierwiastkowego i izotopowego, jak i budowy molekularnej badanego układu. Do detekcji oraz zliczania jonów wykorzystywane są spektrometry masowe. Obecnie najczęściej wykorzystywanym detektorem jest spektrometr masowy czasu przelotu, w którym jony o różnym stosunku masy do ładunku są rozróżniane na podstawie czasu potrzebnego na przemieszczenie się przez komorę detektora (Mahoney, 2010).

2.1.1. Tryby pracy spektrometru SIMS

Wyróżnia się dwa główne tryby pracy spektrometru SIMS: statyczny i dynamiczny. Rysunek 1 przedstawia idee pomiaru w obu trybach. W trybie statycznym otrzymywana jest informacja tylko z powierzchni próbki, a w przypadku dynamicznego – również z wnętrza (Vickerman, 2009).



Rysunek 1 - Porównanie trybu statycznego i dynamicznego

2.1.1.1. Tryb statyczny

W celu charakteryzacji powierzchni próbki każdy z pocisków powinien uderzyć w miejsce, które pozostało nieuszkodzone przez wcześniejsze bombardowanie. W ten sposób fragmenty emitowane są wyłącznie z niezaburzonej warstwy powierzchniowej. Aby ten warunek był spełniony doza (ilość) jonów musi być utrzymywana poniżej wartości krytycznej (tzw. limit statyczny), która dla polimerów jest nie większa niż 10^{13} jonów/cm^2. Wartości tego typu powodują obniżoną czułość metody oraz wykluczają badanie składu w głębi próbki (profilowanie głębokościowe). Jednym ze sposobów na przezwyciężenie tych ograniczeń jest użycie pocisków klastrowych lub poliatomowych. (Mahoney, 2010).

Wykorzystanie tego trybu pracy umożliwia badanie składu wybranego fragmentu powierzchni z bardzo wysoką czułością w porównaniu do innych metod badawczych (możliwe jest wykrycie cząstek stanowiących mniej niż milionową część struktury). Dzięki zastosowaniu niskich doz jonów badana próbka nie ulega znaczącym uszkodzeniom (tylko jeden procent powierzchni ulega zaburzeniom), więc ten tryb pracy jest uznawany za technikę niedestruktywną.

2.1.1.2. Tryb dynamiczny

Dla doz powyżej wartości krytycznej nie wszystkie pociski uderzają w nieuszkodzony fragment próbki. Skutkuje to emisją cząstek z zaburzonej powierzchni, zawierającej cząstki znajdujące się pierwotnie we wnętrzu materiału. Dzięki temu możliwe jest badanie składu chemicznego w głębi próbki. W przeciwieństwie do trybu statycznego, zwiększona ilość jonów powoduje znaczącą modyfikację badanego układu, co sytuuje dynamiczny SIMS wśród metod destruktywnych.

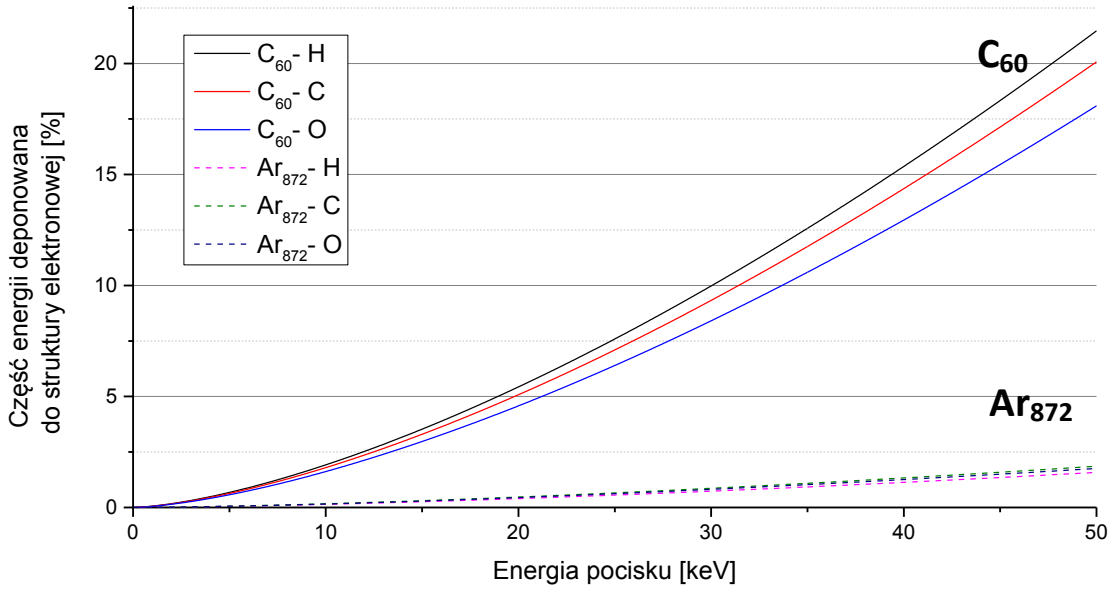
2.1.2. Następstwa bombardowania powierzchni

W wyniku uderzenia pocisku w powierzchnię badanego materiału (tarczy) następuje zjawisko rozpylania, czyli emisji wtórnych cząstek. Jest ono wywoływane przez przekaz energii kinetycznej od pocisku do materiału. Energia pocisku może zostać zdeponowana w układzie jądrowym (poprzez elastyczne zderzenia pocisku z atomami bombardowanej powierzchni), a także w strukturze elektronowej atomów, wzbudzając je ze stanu podstawowego do wyższych stanów energetycznych lub wywołując ich jonizację. Udział poszczególnych procesów w przekazie energii jest mocno powiązany z początkową energią kinetyczną pocisku, stosunku mas atomów pocisku do atomów tarczy oraz od budowy bombardowanego materiału (Sigmund, 1987). Średnia energia ϵ, przekazywana do struktury elektronowej próbki, dana jest wzorem (Lindhard, et al., 1963):

$$\epsilon[keV] = \frac{2.9908 \cdot E^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\frac{(M_1 + M_2) \cdot Z_1 \cdot \sqrt{Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}} \cdot Z_2}{M_2}}}, \tag{1}$$

gdzie: E – energia pocisku (w keV), M_1 – masa atomowa pocisku, Z_1 – liczba atomowa pocisku, M_2, Z_2 – odpowiednio masa i liczba atomowa atomu próbki.

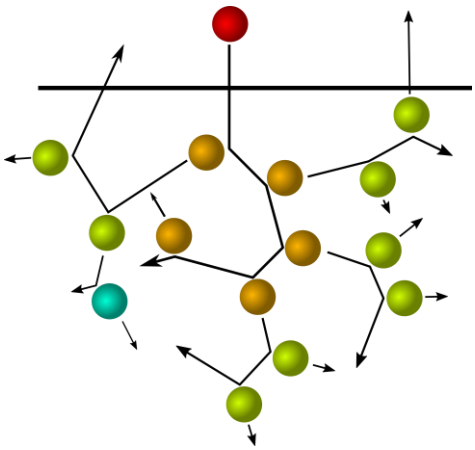
Rysunek 2 przedstawia zależność podziału energii pierwotnej pocisku od jego początkowej energii kinetycznej dla atomów najczęściej występujących w materiałach organicznych. Można zauważyć, że nawet dla energii rzędu 50 keV dla pocisku fullerenowego ilość energii deponowana na sposób nieelastyczny jest kilkakrotnie mniejsza od energii dyssypowanej elastycznie.



Rysunek 2 - Odsetek energii deponowanej w strukturze elektronowej w zależności od energii pocisku dla atomów wodoru, węgla i tlenu (na podstawie równania 1)

2.1.3. Liniowa kaskada zderzeń

Atomy pocisku, penetrując w głąb próbki, przekazują część swojej energii kinetycznej atomom tarczy w wyniku zderzeń elastycznych. Jeżeli przekazana energia kinetyczna jest wystarczająco wysoka, te atomy również mogą się zderzać z innymi atomami próbki, powodując rozszerzanie się zaburzenia w objętości materiału. Rysunek 3 przedstawia typową drogę zachodzenia tego zjawiska, zwanego liniową kaskadą zderzeń. W tym modelu zakłada się występowanie jedynie zderzeń binarnych, w których jeden z atomów pozostawał nieruchomy.



Rysunek 3 - Liniowa kaskada zderzeń. Powierzchnia została oznaczona grubą linią, cieńsze linie ilustrują drogę przebytą przez daną cząstkę

W miarę rozwijania się kaskady zderzeń może dojść do sytuacji, w której atom z warstwy przypowierzchniowej uzyska energię kinetyczną wystarczającą do zerwania wiązań i oderwania się od materiału (ulegnie rozpyleniu). Do ilościowego opisu wydajności rozpylania wykorzystywany jest tzw. współczynnik rozpylenia, równy liczbie lub objętości cząstek wyemitowanych w wyniku pojedynczego uderzenia.

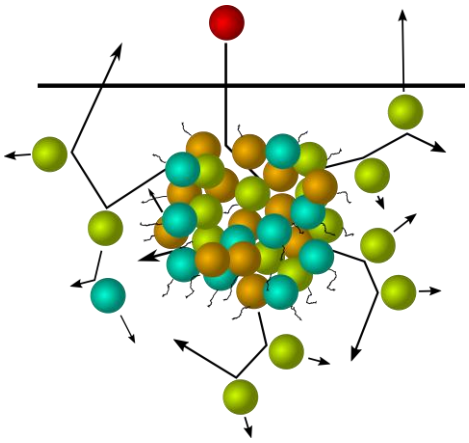
Model liniowej kaskady zderzeń można stosować, gdy gęstość deponowanej energii jest niska oraz jedynie nieznaczny ułamek atomów tarczy zostaje wybitych z pozycji początkowych. Na pierwszy z tych warunków ma wpływ wiele czynników, takich jak (Sigmund, 1987):

- początkowa energia kinetyczna pocisku;
- liczba atomów pocisku;
- gęstość atomowa bombardowanego materiału – im jest ona większa, tym bardziej prawdopodobne jest zderzenie pomiędzy atomami;
- stosunek mas atomu pocisku do atomu tarczy – najbardziej efektywny przekaz energii występuje dla identycznych mas;
- masa atomów – im jest wyższa, tym mniejszą prędkość mają cząstki (zakładając identyczną energię kinetyczną);
- energia wiązania atomów w materiale tarczy – im wyższa, tym więcej energii, uzyskanej w wyniku zderzenia, jest tracone na wybicie atomu z pozycji równowagowej.

Gdy gęstość zdeponowanej energii rośnie, zwiększa się liczba atomów, które poruszają się w obszarze kaskad. Rośnie również ich energia kinetyczna, a co za tym idzie – prędkość. Powoduje to zwiększenie prawdopodobieństwa zderzenia dwóch atomów o niezerowej szybkości, co jest niezgodne z przyjętym założeniem w modelu liniowej kaskady zderzeń. W związku z tym liniową kaskadę zderzeń można zastosować do opisu układu, w których pocisk jest złożony z niewielkiej liczby atomów oraz ma stosunkowo niską energię kinetyczną. Materiał tarczy powinien charakteryzować się wysoką energią wiązania a masa pojedynczych atomów materiału powinna być zbliżona do masy pojedynczego atomu pocisku. W przypadku metali i półprzewodników model można stosować dla pocisków o energii nieprzekraczającej 10 keV (Sigmund, 1987).

2.1.4. Spike

W przypadku większej gęstości zdeponowanej energii zderzenia między cząstkami nie mogą być traktowane niezależnie, tak jak to miało miejsce w modelu liniowej kaskady zderzeń. Zamiast tego występują procesy, obejmujące wiele atomów.



Rysunek 4 – Nieliniowa kaskada zderzeń

Istnieje wiele modeli teoretycznych opisujących to zjawisko, jednym z nich jest mechanizm spike'u: Przeliczając energię kinetyczną atomów z obszaru, w którym jest najwyższa gęstość zderzeń, na temperaturę T (przy wykorzystaniu równania $E = \frac{\mu}{2} \cdot N \cdot k_B T$, gdzie μ – liczba stopni swobody, N – liczba cząstek, k_B – stała Bolzmanna), otrzymuje się wartości rzędu dziesiątek tysięcy kelwinów. Z tego powodu zjawisko to jest nazywane spike termiczny (ang. *thermal spike*) (Averback & Rubia, 1998). Słowo „spike" nie ma swojego polskiego odpowiednika. Rozkład energii kinetycznej atomów w takim obszarze jest opisywany przy pomocy rozkładu Maxwella-Boltzmanna (Rubia, et al., 1987). Spike termiczny zanika w ciągu 1-100 ps, więc jego temperatura nie jest związana z temperaturą w równowadze termodynamicznej. (Rubia, et al., 1987)

2.1.5. Jonizacja

Opisane powyżej modele nie biorą w ogóle pod uwagę procesów elektronowych, takich jak wzbudzenie do wyższego stanu energetycznego oraz jonizacji, która stanowi nieodzowne zjawisko, towarzyszące spektrometrii masowej jonów wtórnych.

Konfiguracja elektronowa cząstki, emitowanej z materiału tarczy, jest zależna od prędkości atomu oraz od struktury elektronowej otoczenia. W przypadku metali, modelowanych jako jednorodny gaz elektronowy (ang. *homogeneous electron gas*) albo w modelu ciasnego wiązania, gdy emitowany atom był związany z tylko jednym atomem powierzchni, prawdopodobieństwo utworzenia dodatniego jonu wyraża się wzorem (Quazza & Jardin, 1993):

$$P^{+} = v^{\alpha} Q \exp\left(-\frac{C}{v}\right), \tag{2}$$

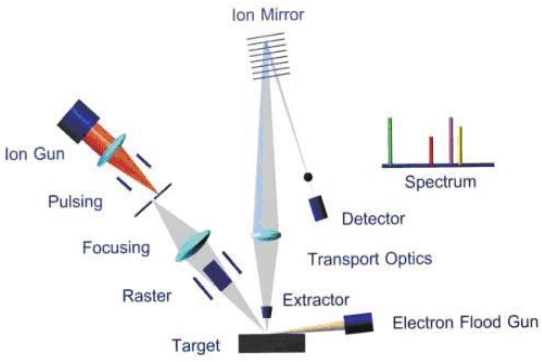
gdzie: v – prędkość emitowanego atomu w kierunku normalnym do powierzchni, C i Q – funkcjonały energii własnej (ang. *self-energy*), α – parametr zależny od układu, niezerowy tylko w przypadkach, gdy poziom atomowy jest poziomem głębokim w porównaniu z poziomem Fermiego.

Struktura elektronowa materiałów organicznych jest znacznie bardziej skomplikowana niż w przypadku metali i półprzewodników. Wewnętrzne wzbudzenie cząsteczek np. w wyniku naświetlania, czy też bombardowania wiązką jonów prowadzi dodatkowo do różnorodnych wzbudzonych stanów wibracyjnych. Dyssypacja nadmiarowej energii może być zrealizowana przez rozpad cząsteczki na fragmenty albo poprzez jonizację molekuły. Obecnie brak jest przekonywującej teorii rozstrzygającej, jaki kanał rozpraszania energii przeważa dla danego materiału. Badania tych procesów dla molekuł tetrafenylonaftalenu z wykorzystaniem modelowania komputerowego

(Solomko, et al., 2008) wskazują, że bariery energetyczne dla procesu dysocjacji jak i jonizacji mają podobną wartość oraz są one mniejsze od energii drgań rozpylonej molekuły. Umożliwia to relaksację cząsteczki zarówno poprzez rozpad jak i jonizację. Prawdopodobieństwo jonizacji jest mimo to niskie i zwykle nie przekracza wartości 0,0001 (Vickerman & Briggs, 2013).

2.1.6. Budowa spektrometru SIMS

Schemat budowy spektrometru SIMS przedstawiono na rysunku 5. Składa się on z działa jonowego, emitującego wiązkę naładowanych pocisków w stronę powierzchni. Ze względu na wspomniane niskie prawdopodobieństwo jonizacji wyemitowanego fragmentu, powierzchnia materiału o niskim przewodnictwie elektrycznym staje się elektrycznie naładowana. Wynika to z większej ilości implantowanych jonów dodatnich niż rozpylonych oraz emisji elektronów wtórnych.



Rysunek 5 - Spektrometr SIMS (SERC, 2007)

Rosnące naelektryzowanie próbki spowalnia zjonizowane pociski, co zmniejsza efektywność emisji wtórnych fragmentów. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku wykorzystuje się działo niskoenergetycznych elektronów, które przywracają neutralność elektryczną powierzchni, nie powodując znaczącej degradacji badanego materiału, jeśli ich energia została odpowiednio dobrana. W przeciwnym razie elektrony mogą powodować uszkodzenie próbki, szczególnie złożonej z biomolekuł (Sanche, 2005).

Rozkład kątowy wyemitowanych fragmentów jest zależny od wielu czynników, z których najważniejszym jest kąt nachylenia wiązki jonów pierwotnych względem powierzchni. Jednak zawsze wtórne cząstki są emitowane w pełny kąt bryłowy. Aby jak największa część jonów wtórnych dotarła do detektora, nad badaną powierzchnią znajduje się ekstraktor w postaci soczewki elektrostatycznej, której zadaniem jest skierowanie zjonizowanych fragmentów w formie równoległej wiązki w stronę analizatora – spektrometru masy. W technice SIMS wykorzystuje się najczęściej analizator czasu przelotu (ToF-SIMS) lub spektrometr kwadrupolowy (Mahoney, 2010).

2.1.7. Detektory jonów

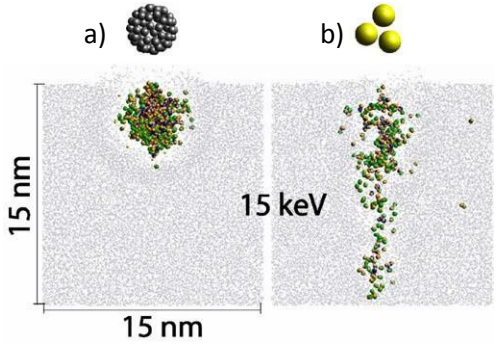
Najczęściej wykorzystywanym detektorem zjonizowanych fragmentów jest spektrometr masowy typu czasu przelotu. Największą zaletą tego typu detektorów jest możliwość jednoczesnego pomiaru całego spektrum masowego jonów w przeciwieństwie do innych typów spektrometrów, które rejestrują naraz jedynie zjonizowane fragmenty o identycznej masie.

W celu rozróżnienia cząstek, naładowanym fragmentom nadaje się identyczną energię kinetyczną i kierunek normalny w stosunku do analizatora. Zapewnia to jednakową drogę, którą muszą przebyć jony, a ponieważ szybkość cząstki jest proporcjonalna do jej masy $\left(E = \frac{m \cdot v^2}{2}\right)$, fragmenty o większej masie będą potrzebowały więcej czasu na dotarcie do detektora. Umożliwia to powiązanie czasu przelotu przez komorę z masą cząstek (Vickerman & Briggs, 2013).

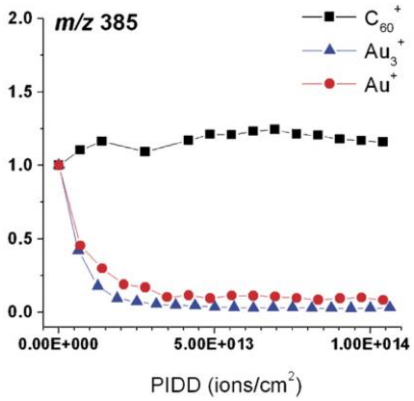
2.1.8. Pociski

2.1.8.1. Wiązki atomowe

W technice SIMS jako pociski wykorzystuje się różnego rodzaju cząstki, które można podzielić na dwie główne grupy. Do pierwszej z nich zalicza się pociski atomowe, takie jak Ar^+, O^+, Cs^+, Bi^+ i Au^+. Jony metali oraz ich kilkuatomowe klastry, ze względu na wysoką masę oraz znaczną energię kinetyczną, penetrują głęboko w próbkę, powodując wiele uszkodzeń w jej strukturze. Energia jest deponowana głęboko w materiale (Rysunek 6b), przez co emisja fragmentów jest niska, gdyż znaczna część jonów wtórnych ma zbyt małą energię, żeby „przebić" się do powierzchni i ulec emisji. Z tych powodów pociski monoatomowe stosowane są głównie w przypadku próbek nieorganicznych. Wykorzystanie ich do badań molekuł organicznych prowadzi do bardzo szybkiego zaniku użytecznego sygnału (Vickerman, 2009), tak jak pokazano na rysunku 7.



Rysunek 6 - Wycinek z symulacji bombardowania amorficznego lodu przy pomocy pocisków C_{60} i Au_3 o energii 15 keV (Ryan, et al., 2007)



Rysunek 7 - Zależność względnej intensywności sygnału $(M-H)^+$ dla warstwy cholesterolu w funkcji przepływu jonów Au^+, Au_3^+, C_{60}^+ o energii 20 keV (Jones, et al., 2007)

2.1.8.2. Klastry

Innymi rodzajem używanych pocisków są klastry atomowe, takie jak Bi_3^+, Au_3^+, SF_5^+, C_{60}^+ (fulleren), czy Ar_n^+, gdzie n < 10000. Zakładając stałą energię kinetyczną pocisku, wraz ze wzrostem liczby atomów w klastrze maleje ich energia kinetyczna w przeliczeniu na jeden atom. Powoduje to deponowanie energii znacznie bliżej powierzchni (Rysunek 6a), co prowadzi do zwiększonej emisji fragmentów w porównaniu do pocisków atomowych oraz znacznie mniejszych uszkodzeń głębszych warstw materiałów (Vickerman, 2009), co umożliwia dłuższe bombardowanie przy zachowaniu użytecznego sygnału (Rysunek 7). Dzięki takim właściwościom pociski klastrowe są odpowiednie do badania próbek biologicznych.

SF_5^+

Klastry tego typu otrzymuje się poprzez bombardowanie elektronami gazu złożonego z heksafluorku siarki. W jego wyniku tworzą się klastry typu SF_n^+, gdzie n < 6, przy czym n=5 stanowi większość otrzymanych cząstek. Wprowadzenie pocisków tego typu zaowocowało znaczącą poprawą sygnału i zmniejszonym ładowaniem próbek organicznych w porównaniu do wiązek monoatomowych. Na tle innych klastrów, takich jak N_2^+, CO_2^+, CF_3^+, wykazuje się wyższą wydajnością rozpylania, co jest okupione podwyższoną fragmentacją (Hand, et al., 1990). Ze względu na wysoką niestabilność źródła, tego typu pociski nie są obecnie używane.

Au_n^+

Źródłem tego typu pocisków (o n=1-3) jest ciekło-metaliczne działo jonowe (ang. *liquid metal ion gun*). Cechuje się ono bardzo wysoką efektywną rozdzielczością przestrzenną (poniżej 200 nm), definiowaną zgodnie z poniższym wzorem (Kollmer, 2004):

$$\Delta l = \left(\frac{\mathfrak{N}}{\mathcal{R}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\mathfrak{N}\frac{\sigma}{Y}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

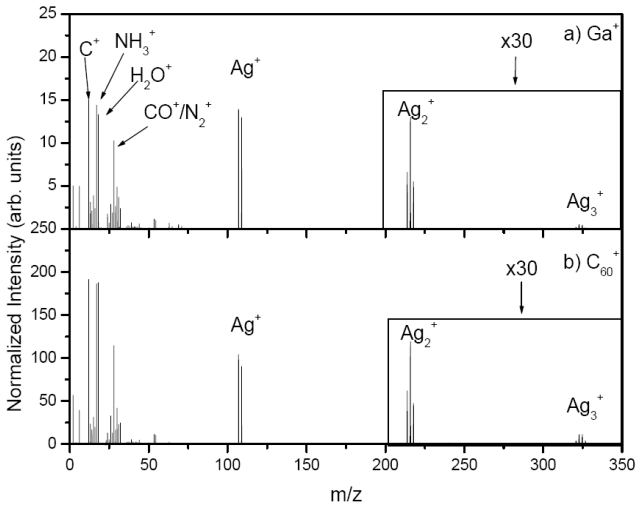
gdzie $\mathfrak{N}$ – liczba wykrytych jonów wtórnych z obszaru Δl^2, σ – przekrój czynny zaniku, Y – współczynnik rozpylenia, $\mathcal{R}$ – wydajność kreacji jonów wtórnych. Dla Au_3^+ Δl wynosi 150 nm, podczas gdy dla Ga^+ - 1300 nm, Au^+ i Bi^+ - 400 nm (Kollmer, 2004).

Drugim typem klastrów złota używanych w technice SIMS, są pociski zawierające setki atomów, takie jak np. Au_{400}^{4+} (Tempez, et al., 2004). W porównaniu do małych klastrów złota (n < 10) zauważono znaczący wzrost intensywności widma i zmniejszone uszkodzenia badanego materiału (Tempez, et al., 2004). Kolejnym czynnikiem wpływającym na wzmocnienie sygnału jest tworzenie adduktów złoto-molekuła, których nie obserwuje się w przypadku mniejszych klastrów tego metalu (Hager, et al., 2006).

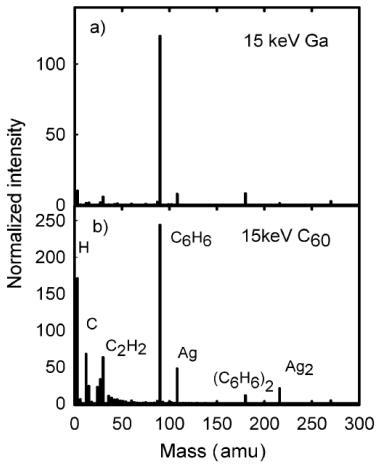
Bi_n^+

Źródła bizmutowe o maksymalnie siedmiu atomach mają własności podobne do niewielkich klastrów złota. Charakteryzują się równie wysoką efektywną rozdzielczością przestrzenną i wyższą intensywnością wiązek w porównaniu do Au_n^+ (Kollmer, 2004). Zastosowanie pocisków Bi_n^+ powoduje, obok jonów jednododatnich, emisję podwójnie zjonizowanych fragmentów z bombardowanego materiału (Kollmer, 2004).

C_{60}^{+}



Rysunek 8 - Post-jonizacyjne widma masowe srebra dla wiązki Ga^{+} (a) oraz C_{60}^{+} (b) (Sun, et al., 2004)



Rysunek 9 - Widmo masowe dla cienkiej warstwy benzenu na podłożu ze srebra, bombardowanego przy pomocy pocisku Ga i C_{60} o energii 15 keV. Wyniki zebrane po 15 ps od uderzenia cząstki pierwotnej. (Postawa, et al., 2005)

W przypadku fullerenu użyteczny sygnał jest zachowany znacznie dłużej niż w przypadku atomów, czy też trójatomowych klastrów złota (Vickerman, 2009), co wskazuje na mniejsze uszkodzenia w strukturze próbki podczas bombardowania. Porównując do wiązki Ga^{+}, współczynniki rozpylania pociskiem C_{60}^{+} są niemal dziesięciokrotnie wyższe (Rysunek 8).

Pociski fullerenowe są najczęściej wykorzystywanymi klastrami do profilowania głębokościowego materiałów organicznych. Wynika to między innymi z bardziej stabilnej wiązki w porównaniu do wiązek monoatomowych takich jak Ga^{+}, znacząco wyższych współczynników rozpylania (Rysunek 9) oraz możliwości dłuższego bombardowania z zachowaniem użytecznego sygnału (Rysunek 7). Inną zaletą jonów C_{60}^{+} jest możliwość profilowania głębokościowego (podrozdział 2.1.9).

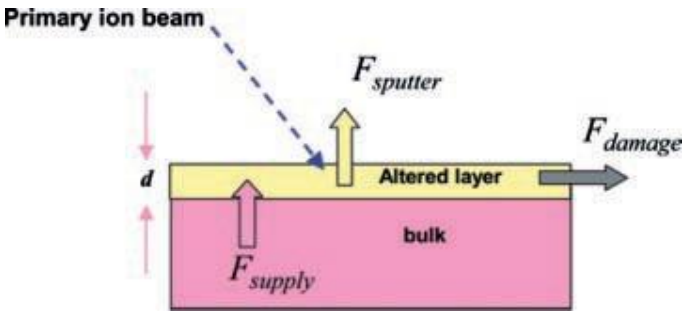
Klastry gazowe

Tego typu pociski składają się z setek bądź tysięcy atomów lub molekuł gazu. W celu utworzenia wiązki tego typu neutralny gaz kondensuje się w klastry poprzez rozprężanie naddźwiękowe. (Yamada, et al., 2001) Powstałe aglomeraty, różniące się wielkością, są jonizowane poprzez bombardowanie elektronowe i następnie przyspieszane. Najczęściej wykorzystywanymi gazami są: argon, tlen, dwutlenek węgla, heksafluorek siarki. Głównym zastosowaniem tych klastrów jest modyfikacja powierzchni (implantacja jonów, wygładzanie i czyszczenie powierzchni, hodowla dobrze określonych warstw tlenkowych) (Mahoney, 2010). W porównaniu do pojedynczych cząsteczek znacznie wyższe są współczynniki rozpylenia, które przyjmują zwykle maksymalne wartości dla reaktywnych gazów takich jak O_2 czy SF_6, jednak jest to zależne od właściwości badanego materiału (Mahoney, 2010). Klastry tego typu stanowią obiecujące źródła do profilowania głębokościowego polimerów (Mahoney, 2010).

2.1.9. Profilowanie głębokościowe

W przypadku klastrów wyższe współczynniki rozpylenia oraz płytsza depozycja energii prowadzą do efektu samooczyszczenia, który polega na tym, że niemal całość materiału pofragmentowanego przez pocisk jest emitowana. (Mahoney, 2010) Dzięki temu odsłaniane są głębsze oraz, co ważniejsze, nieuszkodzone warstwy próbki. Otwiera to całkiem nowe możliwości analizy materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem próbek, składających się z warstw różnych związków. Obecnie wykorzystywane spektrometry SIMS umożliwiają badanie składu w głąb próbki organicznej z rozdzielczością sięgającą 5 nm (Kim, et al., 2007).

Model erozyjny



Rysunek 10 - Model erozyjny. Zmienne F reprezentują strumienie nieuszkodzonych cząsteczek wychodzących i wchodzących do warstwy zmienionej o grubości d (Cheng, et al., 2006)

Aby profilowanie głębokościowe było efektywne, warstwa podpowierzchniowa molekuł nie może zostać uszkodzona w wyniku wcześniejszego bombardowania, wymaganego do odsłonięcia tej warstwy. Warunek ten jest spełniony w przypadku, gdy penetracja pocisków w głąb próbki jest niewielka, zaś współczynnik rozpylenia przyjmuje duże wartości. Dzięki temu w każdej chwili znaczna liczba nieuszkodzonych molekuł znajduje się na powierzchni materiału.

Rysunek 10 przedstawia ideę modelu erozyjnego. W wyniku uderzenia pocisku pewna ilość materiału jest rozpylana ($F_{sputter}$) a struktura chemiczna części cząsteczek ulega modyfikacji z powodu zrywania i tworzenia wiązań chemicznych (F_{damage}). Jednocześnie, z powodu bombardowania odsłaniane są kolejne, nieuszkodzone cząsteczki (F_{supply}). Po zrównaniu szybkości emisji i dostarczania molekuł do warstwy zmienionej z głębszych warstw materiału (tzw. stan stacjonarny) uszkodzenia struktury przestają się akumulować.

Ten moment nasycenia uszkodzeń występuje przy dozie jonów pierwotnych odwrotnie proporcjonalnej do współczynnika rozpylania, zgodnie z poniższym równaniem (Gillen, et al., 1990), gdzie *d* – grubość warstwy zmodyfikowanej przez bombardowanie, R_d – średnia głębokość krzywej dystrybucji uszkodzeń, *Q* – doza wymagana do emisji materiału o grubości d, *n/Y* – iloraz gęstości atomowej materiału przez molekularny współczynnik rozpylenia (ang. *molecular yield*).

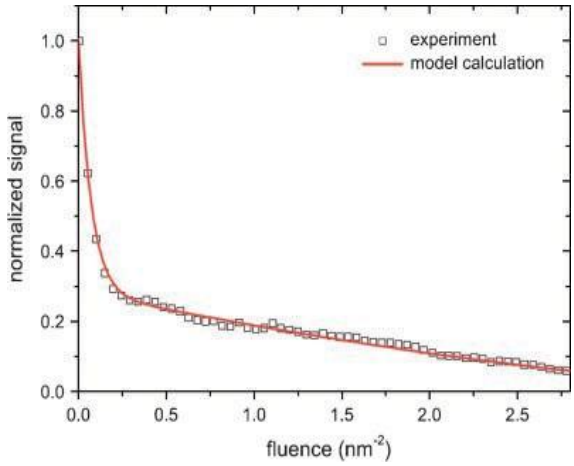
$$Q = d\frac{n}{Y} = 2R_d\frac{n}{Y}. \tag{4}$$

W celu opisu układu trehalozy bombardowanego przez wiązkę fullerenów model ten został zmodyfikowany do poniższej postaci (Cheng & Winograd, 2006):

$$S(f) = S_{SS} + (S_0 - S_{ss}) \exp\left\{\left[-\left(\frac{Y}{nd}\right) + \sigma_d\right] f\right\}, \tag{5}$$

gdzie S_0 – intensywność sygnału przy zerowej dozie, S_{SS} – intensywność w stanie stacjonarnym, f – doza jonów pierwotnych, σ_d – przekrój czynny na uszkodzenia, zależny od użytego materiału i parametrów wiązki pierwotnej.

Powyższe równanie dobrze oddaje początkowy, ekspotencjalny zanik sygnału, obserwowany przy profilowaniu głębokościowym, jednak nie opisuje dalszego obniżania intensywności w obszarze stanu stacjonarnego. Aby dobrze modelować również ten obszar, wprowadzono (Wucher, 2008) zmienną w czasie wydajność rozpylania (Y). Tak zmodyfikowane równanie dobrze opisuje rzeczywiste eksperymenty (Rysunek 11).



Rysunek 11 – Sygnał od jonu molekularnego w funkcji dozy pocisków 40keV C_{60} dla warstwy cholesterolu o grubości 350 nm na krzemie. Linia ciągła odpowiada zanikowi sygnału przewidzianego przez model erozyjny (Wucher, 2008).

2.2. Polimery

Grupa związków złożonych ze znacznej liczby powtarzających się fragmentów zwanych merami. Ich liczba musi być na tyle duża, że dodanie bądź usunięcie pojedynczego meru nie wpływa w zauważalny sposób na właściwości fizykochemiczne materiału. Molekuły o krótszych łańcuchach, dla których zmiana liczby merów zmienia cechy substancji, nazywane są oligomerami.

Polimery naturalne, takie jak celuloza, kwasy nukleinowe, skrobia i glikogen są głównym składnikiem organizmów żywych. Wykorzystywane są do gromadzenia energii (skrobia i glikogen), jako materiał budulcowy (celuloza), do przeprowadzania reakcji katalitycznych (białka), czy też do przenoszenia informacji genetycznej (DNA i RNA). Jednym z pierwszych polimerów otrzymanych sztucznie (tworzyw sztucznych) był bakelit, opracowany na początku XX wieku (Baekeland, 1913). Ze względu na niskie przewodnictwo cieplne i elektryczne był wykorzystywany jako materiał izolacyjny. Łatwość uzyskiwania różnorodnych kształtów (przez prasowanie proszku lub odlewanie), niepalność i znaczna odporność chemiczna pozwoliły wykorzystywać bakelit do wytwarzania wszelkiego rodzaju obudów i opakowań. Przełom w produkcji polimerów nastąpił w latach 50. XX wieku wraz z opracowaniem katalizatorów, umożliwiających zachodzenie procesu polimeryzacji etylenu w stosunkowo łagodnych warunkach (150 st. C i 30 atm dla katalizatorów z tlenku chromu (VI) oraz 60 st. C i 1 atm dla chlorku tytanu (IV)). Umożliwiło to masową produkcję taniego i wszechstronnego materiału, z którego jest wytwarzane obecnie większość przedmiotów.

2.2.1. Oddziaływanie promieniowania na polimery

Materiały polimerowe można podzielić na dwie główne grupy. Polimery typu pierwszego pod wpływem napromieniowania (np. cząstkami alfa, beta lub gamma, neutronami, promieniowaniem rentgenowskim, czy też jonami) zwykle łączą się ze sobą w większe cząsteczki (tzw. crosslinking). Przykładami takich materiałów jest polistyren, polietylen i inne związki, które posiadają nierozgałęzione łańcuchy lub fragmenty aromatyczne (Mahoney, 2010). Ładunek utworzony w skutek promieniowania na pierścieniu aromatycznym jest stabilizowany rezonansowo, innymi słowy istnieje wiele równocennych struktur (struktur rezonansowych) opisujących taki układ. Taka delokalizacja elektronów obniża energię cząsteczki, czyniąc ją bardziej stabilną. Zmniejsza to prawdopodobieństwo rozpadu struktury i faworyzuje inne sposoby relaksacji, takie jak konwersja wewnętrzna (Chapiro, 1962).

W przypadku polimerów drugiego typu, takich jak poli(metakrylan metylu), poli(kwas mlekowy) i poli(α-metylostyren), promieniowanie powoduje rozpad materiału (Mahoney, 2010). Zwykle takie związki cechują się rozwiniętymi łańcuchami bocznymi lub czwartorzędowymi atomami węgla w łańcuchu głównym. Zakłada się, że takie ciasne upakowanie atomów węgla w łańcuchu wprowadza naprężenia w molekule, związane z odpychaniem znajdujących się blisko siebie atomów. Powoduje to osłabienie struktury łańcucha głównego i większe prawdopodobieństwo jego zerwania w wyniku napromieniowania (Mahoney, 2010).

Istnieje kilka możliwości zmiany zachowania polimeru z typu I do typu II. Pierwszym z nich jest obecność tlenu podczas napromieniowania. Dla materiałów takich jak np. polipropylen albo poli(tetrafluoroetylen) wywołuje on jego degradację zamiast crosslinkingu. Najprawdopodobniej tworzące się rodniki, które w neutralnej atmosferze doprowadziłyby do łączenia się molekuł, reagują z tlenem, tworząc struktury nadtlenkowe, prowadzące do degradacji materiału poprzez utlenianie.

Przy odpowiednio wysokiej dozie jonów nawet polimery typu drugiego wykazują crosslinking. Podczas bombardowania np. poli(metakrylanu metylu) ciężar molekularny łańcuchów początkowo maleje wraz z czasem aż do pewnej wartości granicznej, powyżej której obserwuje się jego wzrost (Liccardello, et al., 1996). Oprócz crosslinkingu, polimery pod wpływem promieniowania wykazują tendencję do cyklizacji oraz tworzenia wiązań podwójnych (Chapiro, 1962).

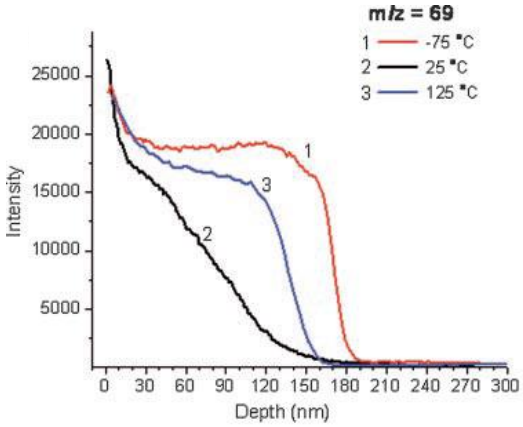
2.2.2. Profilowanie głębokościowe polimerów

Wpływ budowy polimerów

Profilowanie głębokościowe zazwyczaj jest bardziej efektywne w polimerach typu II, wykazujących degradację łańcuchów pod wpływem promieniowania, podczas gdy dla większości polimerów, faworyzujących crosslinking, jest ono niemożliwe. Wynika to z faktu, że emisja większych molekuł, utworzonych w procesie crosslinkingu, jest znacznie mniej prawdopodobna, więc użyteczny sygnał bardzo szybko zanika.

Jakkolwiek istnieją pewne materiały typu I, takie jak poli(eter p-fenylowy), dla którego, pomimo obecności pierścienia aromatycznego w łańcuchu głównym, możliwe jest profilowanie głębokościowe. Wydaje się, że obecność atomu tlenu (albo grupy karbonylowej w przypadku, np. poliuretanów) w łańcuchu głównym, zwiększa prawdopodobieństwo zerwania wiązania i rozpadu makromolekuły pod wpływem bombardowania jonami. Oprócz powyższych przykładów takie zachowanie wykazują m. in. poli(dimetylosiloksan), poli(chlorek winylu), poli(fluorek winylidenu), poli(octan winylu) (Mahoney, 2010).

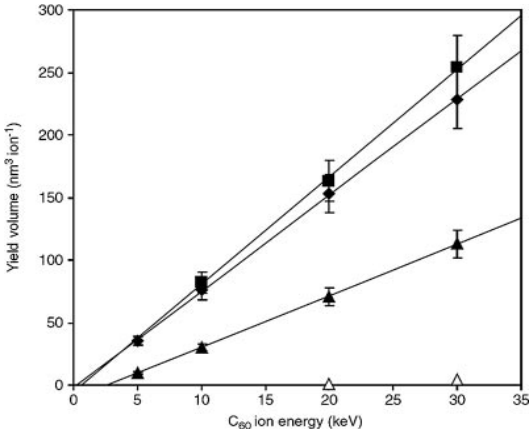
Temperatura



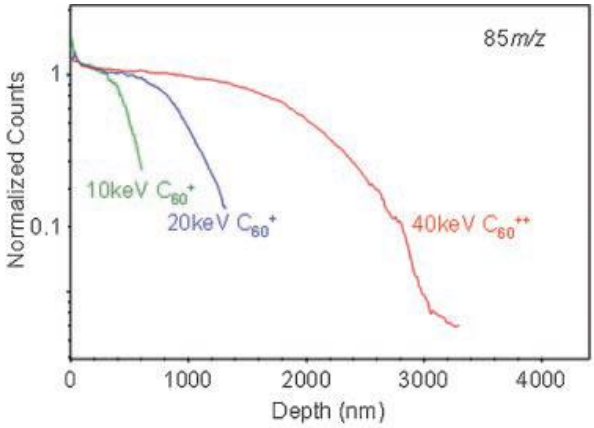
Rysunek 12 - Intensywność sygnału od pojedynczego meru PMMA w funkcji głębokości (Mahoney, et al., 2006)

Większość mechanizmów degradacji i crosslinkingu opiera się na tworzeniu wolnych rodników, których ilość rośnie wraz z temperaturą układu. Rysunek 12 przedstawia eksperymentalne profile głębokościowe, otrzymane w wyniku bombardowania warstwy PMMA dla różnych temperatur. Dla -75°C sygnał jest najwyższy i najdłużej zachowują stałą wartość. Dla temperatury pokojowej otrzymany profil jest najgorszy, najprawdopodobniej wynika to z szybszego osiągnięcia dozy krytycznej, powyżej której dominuje zjawisko crosslinkingu. Stosunkowo dobry przebieg sygnału dla 125 °C jest najprawdopodobniej związane z mechanizmem depolimeryzacji indukowanej jonami, który powoduje szybszą emisję materiału z powierzchni (Möllers, et al., 2006).

Energia jonów pierwotnych



Rysunek 13 - Objętość materiału wyemitowana w przeliczeniu na jeden klaster w funkcji energii wiązki pierwotnej (Shard, et al., 2007)



Rysunek 14 - Profile głębokościowe otrzymane dla PMMA bombardowanego jonami fullerenu (Fisher, et al., 2008)

Rysunek 13 przedstawia eksperymentalną zależność pomiędzy objętością materiału wyemitowanego w przeliczeniu na pojedynczy klaster C_{60}^{+} w funkcji energii. Można zauważyć, że, w granicach błędu pomiaru, współczynnik rozpylenia jest wprost proporcjonalny do energii wiązki pierwotnej (Shard, et al., 2007).

Zastosowanie wyższych energii kinetycznych, w przypadku fullerenu, umożliwia tworzenie głębszych profili głębokościowych (Rysunek 14). Jednak jednocześnie powoduje to wzrost szorstkości powierzchni, co jest tłumaczone przez zwiększoną ilość defektów w strukturze badanego materiału (Fisher, et al., 2008). Ten efekt obniża zdolność rozdzielczą w głąb próbki wraz ze wzrostem energii pierwotnych. Badania przy pomocy techniki XPS wykazały zmniejszającą się koncentrację atomów tlenu oraz grup karbonylowych dla zwiększającej się energii początkowej. Obecnie nie wiadomo, czy wynika to z akumulacji uszkodzeń, związanych z dłuższym czasem rozpylania, czy też jest efektem depozycji węgla z pocisków C_{60}^{+} (Fisher, et al., 2008).

Wpływ kąta padania wiązki

Wykorzystanie wysokich kątów padania (w stosunku do normalnej do powierzchni) przy bombardowaniu pociskami C_{60}^{+} powoduje znacznie mniejsze uszkodzenia struktury niższych warstw. Obecnie nie wiadomo, czy jest to spowodowane depozycją węgla z wiązki, czy też z depozycją energii bliżej powierzchni (Kozole, et al., 2008).

3. Dynamika molekularna

Modelowanie komputerowe w ostatnim dziesięcioleciu przeżywa rozkwit ze względu na rosnącą wydajność jednostek obliczeniowych (głównie procesorów, ale w ostatnich kilku latach również kart graficznych) i ich malejącą cenę. Zwiększenie mocy obliczeniowej umożliwiło badanie bardziej złożonych układów, rzędu miliarda atomów (Shekhar, et al., 2013) lub wydłużanie czasu symulacji do mikrosekund (Hong, et al., 2014).

Dynamika molekularna jest jedną z głównych gałęzi modelowania komputerowego i polega na rozwiązywaniu układu $\mathcal{N}$ równań ruchu Newtona, gdzie $\mathcal{N}$ – liczba cząstek. W układzie kartezjańskim można to zapisać jako:

$$\begin{cases} m_1 \cdot \dfrac{d^2\overrightarrow{r_1}}{dt^2} = -\nabla_{r_1} V(r_1, r_2, \dots, r_{\mathcal{N}}) \\ \vdots \\ m_{\mathcal{N}} \cdot \dfrac{d^2\overrightarrow{r_{\mathcal{N}}}}{dt^2} = -\nabla_{r_{\mathcal{N}}} V(r_1, r_2, \dots, r_{\mathcal{N}}) \end{cases}, \tag{6}$$

gdzie: m_i – masa i-tej cząstki, $\vec{r_i}$ – wektor położenia i-tej cząstki, V – potencjał międzyatomowy, opisujący oddziaływania między cząstkami. W zależności od przestrzeni, w której przeprowadza się obliczenia, otrzymuje się układ 2N (w przypadku przestrzeni dwuwymiarowej) lub 3N (dla trzech wymiarów) równań różniczkowych drugiego rzędu. Ze względu na olbrzymią ich liczbę nie jest możliwe rozwiązanie takiego układu analitycznie. Zamiast tego wykorzystywane są różnego rodzaju metody numeryczne. W niniejszej pracy zastosowano prędkościowy algorytm Verleta (ang. *velocity Verlet*) do rozwiązywania układu równań różniczkowych.

3.1. Metoda Verleta

Algorytm, wykorzystywany do całkowania równań ruchu Newtona, powinien mieć pewne cechy, takie jak zachowanie energii, pędu i momentu pędu układu oraz powinien być odwracalny w czasie. Spełnienie tych zależności w dużej mierze zależy od wielkości kroku czasowego δt, którego wartość powinna być co najmniej pięć razy krótsza od okresu najszybszych drgań w układzie (Feenstra, 2002).

Wszystkie postacie algorytmu Verleta opierają się na rozwinięciu w szereg Taylora położenia od czasu (równanie 7):

$$r(t+\delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \cdot \delta t + \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{6} + O(\delta t^4) \tag{7}$$

$$r(t+\delta t) = r(t) + v(t) \cdot \delta t + \frac{f(t)}{m} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{6} + O(\delta t^4) \tag{8}$$

$$r(t-\delta t) = r(t) - v(t) \cdot \delta t + \frac{f(t)}{m} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{6} + O(\delta t^4), \tag{9}$$

gdzie: *r(t)* – położenie cząstki, *v(t)* – szybkość cząstki, *f(t)* – siła działająca na daną cząstkę

W równaniach 8 i 9 wykorzystano równanie ruchu Newtona $\left(\frac{d^2 r(t)}{dt^2} = \frac{f(t)}{m}\right)$ do zastąpienia drugiej pochodnej położenia po czasie przyspieszeniem. Dodając równania 8 i 9 stronami, można otrzymać podstawowy algorytm Verleta:

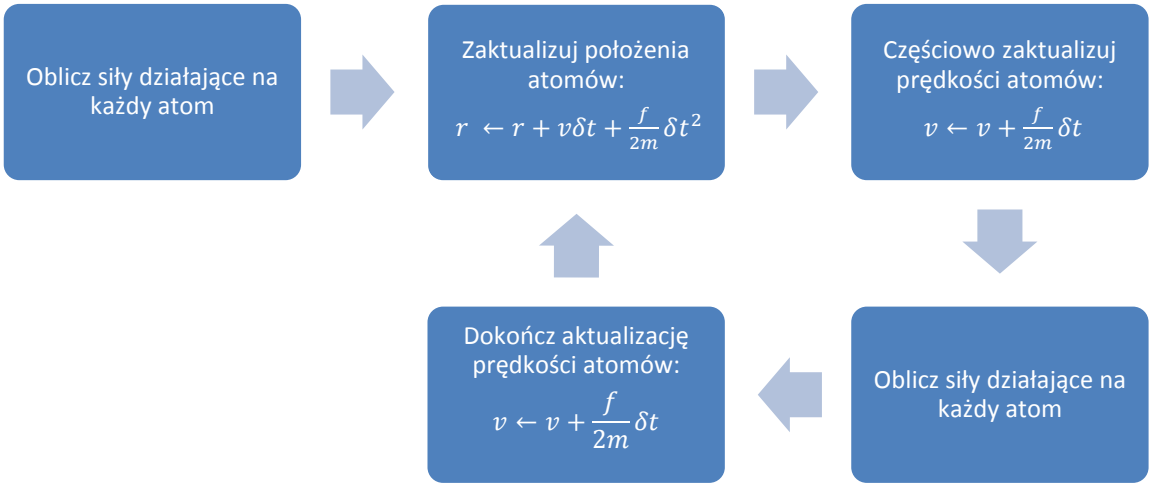
$$r(t+\delta t) = 2r(t) - r(t-\delta t) + \frac{f(t)}{m}\delta t^2 + O(\delta t^4). \tag{10}$$

Minusem podstawowego algorytmu Verleta jest konieczność zachowania w pamięci pozycji cząstek w czasie t i t-δt. Alternatywą jest użycie tzw. prędkościowego algorytmu Verleta, wykorzystanego m. in. w symulacjach opisanych w niniejszej pracy. Podstawowe równania tej metody mają postać (Swope, et al., 1982):

$$r(t+\delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m}\delta t^2 \tag{11}$$

$$v(t+\delta t) = v(t) + \frac{f(t+\delta t) + f(t)}{2m}\delta t. \tag{12}$$

Ta postać algorytmu Verleta ma wyższą dokładność numeryczną od jego wersji podstawowej i umożliwia łatwą implementację kontroli temperatury układu przez modyfikację prędkości cząstek (Swope, et al., 1982). Ogólną ideę działania prędkościowego algorytmu Verleta przedstawia poniższy schemat:



Rysunek 15 - Schemat przedstawiający ideę prędkościowego algorytmu Verleta

3.2. Potencjały

Wszystkie symulacje komputerowe są tylko modelami układów rzeczywistych, w mniejszym lub większym stopniu ograniczonymi przez postać potencjału, wykorzystywanego do odzwierciedlenia oddziaływań międzyatomowych. W przypadku prostych systemów, złożonych z atomów gazu szlachetnego wystarczająco dobry opis zapewnia potencjał dwuciałowy, biorący pod uwagę jedynie pary atomów, taki jak potencjał Lennarda-Jonesa (rozdział 3.2.1). Wykorzystanie wyłącznie tego potencjału jest niewystarczające w modelach złożonych układów organicznych i biologicznych. Nanorurka węglowa w takim przypadku ulega gwałtownemu rozpadowi, gdyż stworzony model nie bierze pod uwagę energii związanej z kątami walencyjnymi i torsyjnymi.

Do opisu układów tego typu stosuje się potencjały wielociałowe, takie jak potencjał AIREBO, czy reaxFF (rozdział 3.2.3), które uwzględniają oddziaływania trójatomowe (kąty walencyjne)

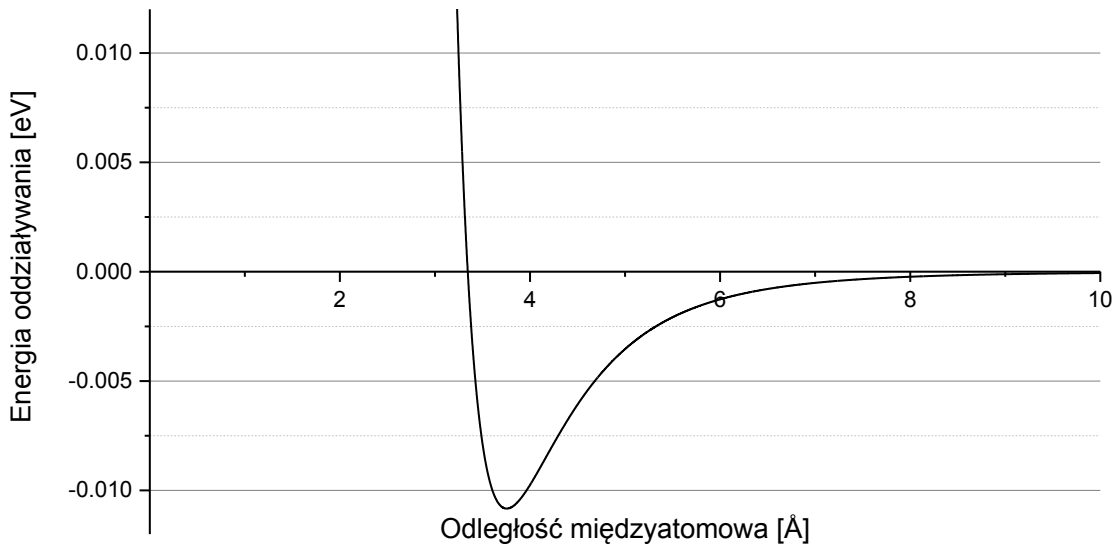
oraz czteroatomowe (kąty torsyjne) w cząsteczkach. W celu obniżenia ilości obliczeń wprowadza się pewną odległość międzyatomową (promień odcięcia), powyżej której zaniedbuje się oddziaływania miedzy parą atomów. Takie przybliżenie jest możliwe, gdyż wartości potencjałów dąży do zera wraz ze zwiększającą się odległością między atomami (Rysunek 16 i 17).

3.2.1. Potencjał Lennarda-Jonesa

Potencjał ten opisuje oddziaływania pomiędzy atomami niepołączonymi wiązaniem chemicznym. Jego najczęściej wykorzystywana postać tzw. potencjał LJ 6-12 wyraża się wzorem:

$$V_{LJ} = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_m}{r}\right)^{6} \right], \tag{13}$$

gdzie: ϵ – głębokość studni potencjału, r_m – odległość równowagowa a r – odległość pomiędzy atomami. Pierwsza część potencjału opisuje oddziaływania odpychające, opisujące odpychanie chmur elektronowych na bliskich odległościach, zaś druga symuluje przyciąganie atomów wynikające z oddziaływań van der Waalsa. Rysunek 16 przedstawia przykładowy wykres zależności wartości potencjału Lennarda-Jonesa od odległości dla układu argon-argon. Wraz z odległością dążącą do zera, wartość potencjału dąży do $+\infty$.



Rysunek 16 - Wykres zależności wartości potencjału Lennarda-Jonesa od odległości międzyatomowej dla układu Ar-Ar

3.2.2. Potencjał Zieglera-Biersacka-Littmarka (ZBL)

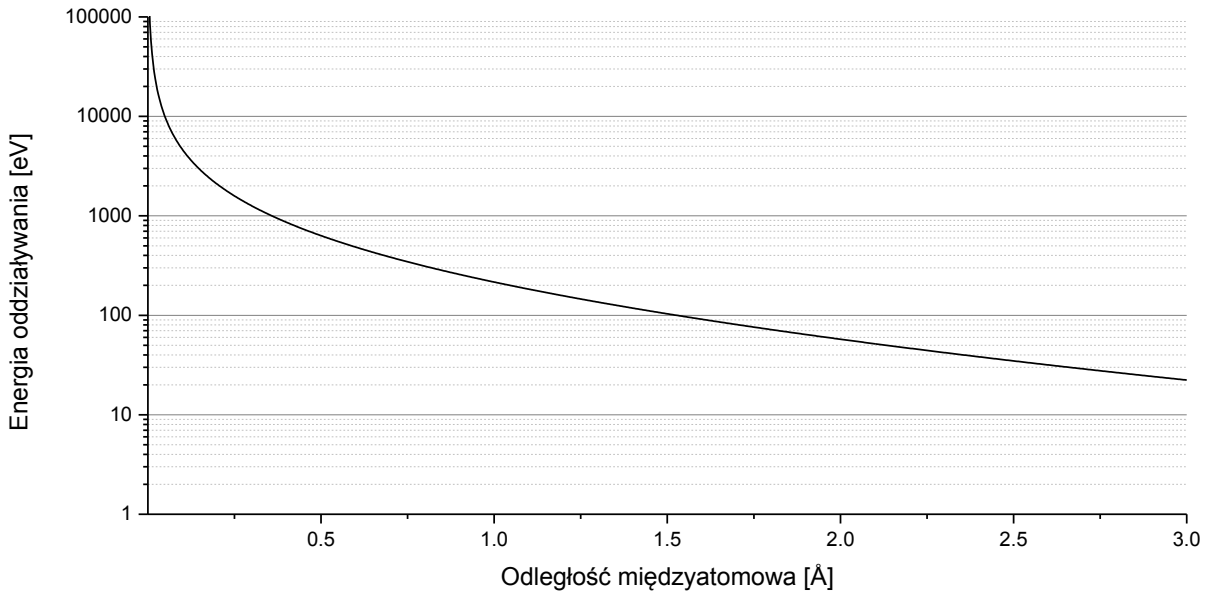
W celu prawidłowego oddania wysokoenergetycznych zderzeń atomów wykorzystuje się potencjał ZBL, w którym obliczenia kwantowo-mechaniczne (QM) posłużyły do dopasowania jego parametrów. Dzięki temu ten potencjał lepiej oddaje oddziaływania odpychające niż np. potencjał Lennarda-Jonesa.

$$E_{ij}^{ZBL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \phi\left(\frac{Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23}}{0.46850} r_{ij}\right) + S(r_{ij}), \tag{14}$$

$$\phi(x) = 0{,}18175e^{-3.19980x} + 0{,}50986e^{-0{,}94229x} + 0{,}28022e^{-0{,}40290x} + 0{,}02817e^{-0{,}20162x}, \tag{15}$$

gdzie: Z_i, Z_j – liczby atomowe i-tego i j-tego atomu, r_{ij} – odległość między atomami, $S(r_{ij})$ – funkcja pomocnicza, zapewniająca gładkie wygaszenie oddziaływania w granicy odcięcia.

Potencjał ZBL modeluje jedynie oddziaływanie odpychające (o dodatniej wartości energii) (Rysunek 17), co wymusza jednoczesne zastosowanie innego potencjału do opisu oddziaływań przyciągających i wiązań chemicznych.



Rysunek 17 - Wykres zależności wartości potencjału ZBL od odległości międzyatomowej dla układu C-C

3.2.3. Potencjał reaxFF (Chenoweth, et al., 2008)

W odróżnieniu od powyższych potencjałów reaxFF jest potencjałem wielociałowym, dzięki czemu kąty walencyjne i torsyjne, jak również długości wiązań mogą być realistycznie symulowane, co nie jest możliwe w przypadku potencjałów dwuciałowych. Potencjał reaxFF oblicza rzędy wiązań między atomami w każdym kroku symulacji na podstawie odległości między nimi oraz liczby wiązań, które tworzą. Umożliwia to modelowanie zarówno zrywania jak i tworzenia nowych wiązań, co nie jest możliwe w przypadku tradycyjnych pól siłowych, takich jak CHARMM (Brooks, et al., 1982).

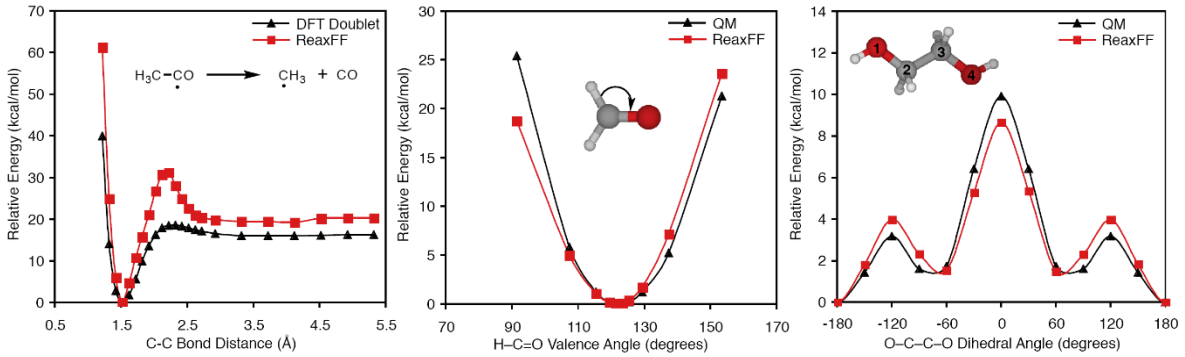
Postać funkcji potencjału składa się z sumy różnych wkładów (Równanie 16) opisanych poniżej. Parametry tych funkcji zostały wyznaczone na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych metodą DFT (Teorii Funkcjonałów Gęstości, ang. Density Functional Theory).

$$E = E_{wiązania} + E_{wolnych\ par} + E_{nienasycenia} + E_{przesycenia} + E_{walencyjna} + E_{torsyjna} + E_{wiązań\ wodorowych} + E_{oddziaływań\ niewiążących} + E_{poprawek}, \quad (16)$$

gdzie:
$E_{wiązania}$ – energia wiązań chemicznych;
$E_{wolnych\ par}$ – energia wolnych par elektronowych;
$E_{nienasycenia}$ – energia wynikająca z faktu, że atom tworzy zbyt małą liczbę wiązań chemicznych;
$E_{przesycenia}$ – energia związana ze zbyt dużą liczbą wiązań chemicznych;
$E_{walencyjna}$ – energia wynikająca z wartości kątów walencyjnych;
$E_{torsyjna}$ – energia związana z wartością kątów torsyjnych;
$E_{wiązań\ wodorowych}$ – energia oddziaływań wodorowych;
$E_{oddziaływań\ niewiążących}$ – suma energii oddziaływań van der Waalsa, Coulomba oraz odpychania,

związane z nakładaniem się orbitali elektronowych na bliskich odległościach;
$E_{poprawek}$ – poprawki korygujące energię potencjału dla specyficznych układów, takich jak alleny, tlenek węgla (II), czy też układy z wiązaniami potrójnymi;

Rysunek 18 przedstawia porównanie wyników symulacji z wykorzystaniem potencjału reaxFF do obliczeń kwantowo-mechanicznych metodą DFT. Różnice energii potencjalnej są w większości przypadków niewielkie, co uprawnia do używania potencjału reaxFF w symulacjach dużych układów, rzędu milionów atomów, dla których obliczenia QM są niemożliwe ze względu na ich wysoką złożoność obliczeniową.



Rysunek 18 - Porównanie energii zaburzenia stanu równowagowego molekuł, obliczonych metodą DFT i przy pomocy potencjału reaxFF. Od lewej – dysocjacja wiązania C-C, wyginanie kąta walencyjnego H-C=O, wyginanie kąta torsyjnego O-C-C-O (Chenoweth, et al., 2008)

4. Wyniki badań

4.1. Cel badań

Celem badań było stworzenie modelu, umożliwiającego realistyczne symulacje bombardowania polimerów, a następnie opisanie mechanizmu, stojącego za wysoką wydajnością rozpylania polimerów zawierających tlen, takich jak poli(kwas mlekowy). Przyjęta hipoteza opiera się na zjawisku gazyfikacji, czyli gwałtownym rozpadzie makromolekuł na liczne, niewielkie cząsteczki gazowe, takie jak tlenek i dwutlenek węgla czy woda, które łatwo mogą zostać wyemitowane z powierzchni, w przeciwieństwie do dużych fragmentów węglowodorowych, które dominują przy rozpylaniu polimerów takich jak polistyren.

4.2. Analiza poprawności modelu

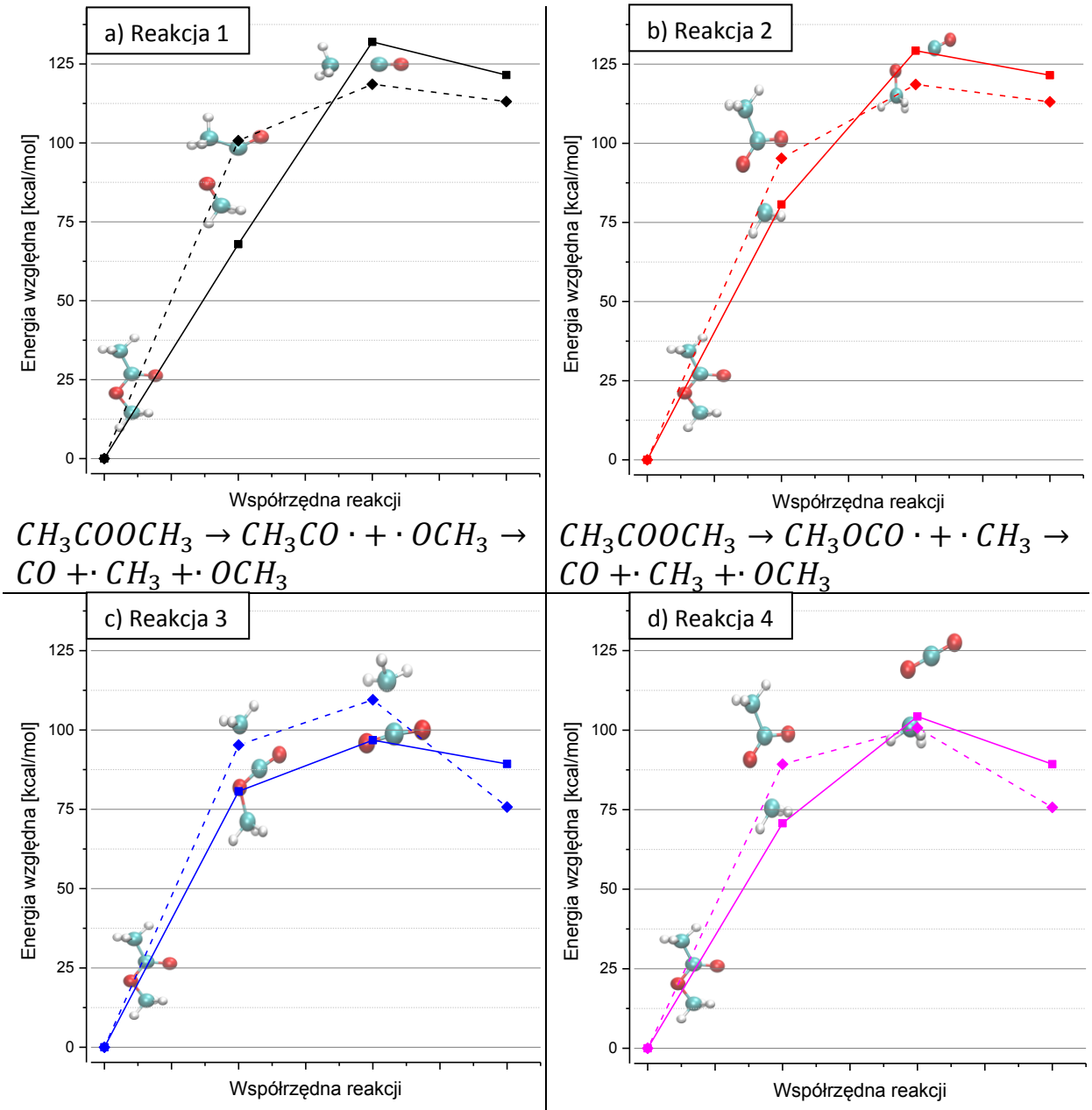
Przed przeprowadzeniem właściwych symulacji zbadano poprawność energetyk reakcji, prowadzących do rozpadu polimerów zawierających w swojej strukturze tlen, porównując wyniki modelowania techniką MD z wynikami literaturowym, otrzymanymi przy użyciu obliczeń kwantowo-chemicznych (Conforti & Garrison, 2005). Symulacje polegały na stopniowym wydłużaniu odpowiednich wiązań (o 0,01 Å w każdym kroku) i minimalizowaniu energii potencjalnej układu. Następnie wykreślono zależności energii potencjalnej układu od jego geometrii i wyznaczono bariery energetyczne na zajście reakcji oraz ich efekty energetyczne względem energii stanu początkowego.

Ze względu na przyjętą konwencję wszystkie energie są liczone w kilokaloriach na mol:

$$1\ \mathrm{eV} \approx 23\ \mathrm{kcal/mol}.$$

4.2.1. Reakcje prowadzące do emisji tlenków węgla

Pierwszym typem badanych reakcji, były mechanizmy rozpadu modelowej molekuły organicznej (octanu metylu) z otrzymaniem tlenku i dwutlenku węgla (Rysunek 19). We wszystkich przypadkach oddzielenie się pierwszego fragmentu prowadzi do mniejszego wzrostu energii układu niż w przypadku obliczeń kwantowo-chemicznych. Dla wszystkich mechanizmów, z wyjątkiem reakcji 3, odłączenie cząsteczki tlenku lub dwutlenku węgla powoduje z kolei większą zmianę energii w porównaniu do danych literaturowych. Przez to bariery energetyczne na zajście tych reakcji są wyższe niż w rzeczywistości. Ostatni etap procesu – rozdzielenie fragmentów na odległość, przy której nie oddziałują one ze sobą – prowadzi do podobnego spadku energii zarówno dla obliczeń klasycznych jak i kwantowych. Wyjątkiem jest reakcja 3, gdzie ta zmiana jest znacznie mniejsza w przypadku symulacji z wykorzystaniem potencjału reaxFF. Prowadzi to do sytuacji, w której efekt energetyczny wszystkich procesów, modelowanych klasycznie, jest wyższy niż dla obliczeń kwantowych. Oznacza to wyższą endotermiczność reakcji i w konsekwencji rzadsze ich występowanie. Różnice energii nie są jednak na tyle duże, żeby zaburzyć w znaczącym stopniu wyniki modelowania. Pełna analiza wszystkich symulowanych reakcji zostanie przedstawiona w podrozdziale 4.2.4.



$CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_3CO\cdot + \cdot OCH_3 \rightarrow CO + \cdot CH_3 + \cdot OCH_3$

$CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_3OCO\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CO + \cdot CH_3 + \cdot OCH_3$

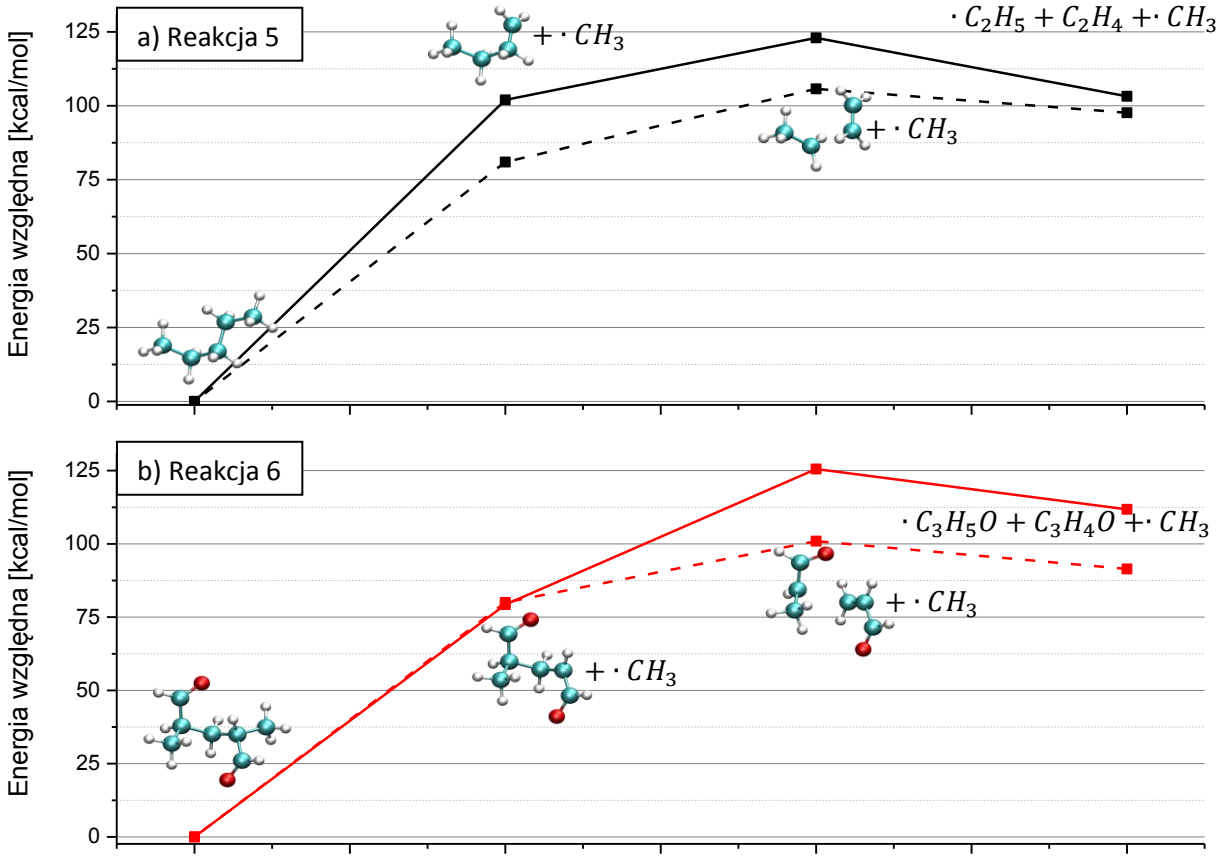
$CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_3OCO\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CO_2 + 2\cdot CH_3$

$CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_3CO_2\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CO_2 + 2\cdot CH_3$

Rysunek 19 - Wykresy energii rozpadu molekuły octanu metylu. Linią ciągła zaznaczono wyniki symulacji z wykorzystaniem potencjału reaxFF, a linią przerywaną – wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych metodami CBS-QB3 i CASSCF (Conforti & Garrison, 2005). Za energię odniesienia przyjęto energię potencjalną optymalnej struktury cząsteczki octanu metylu

4.2.2. Reakcje rozpadu węglowodorów

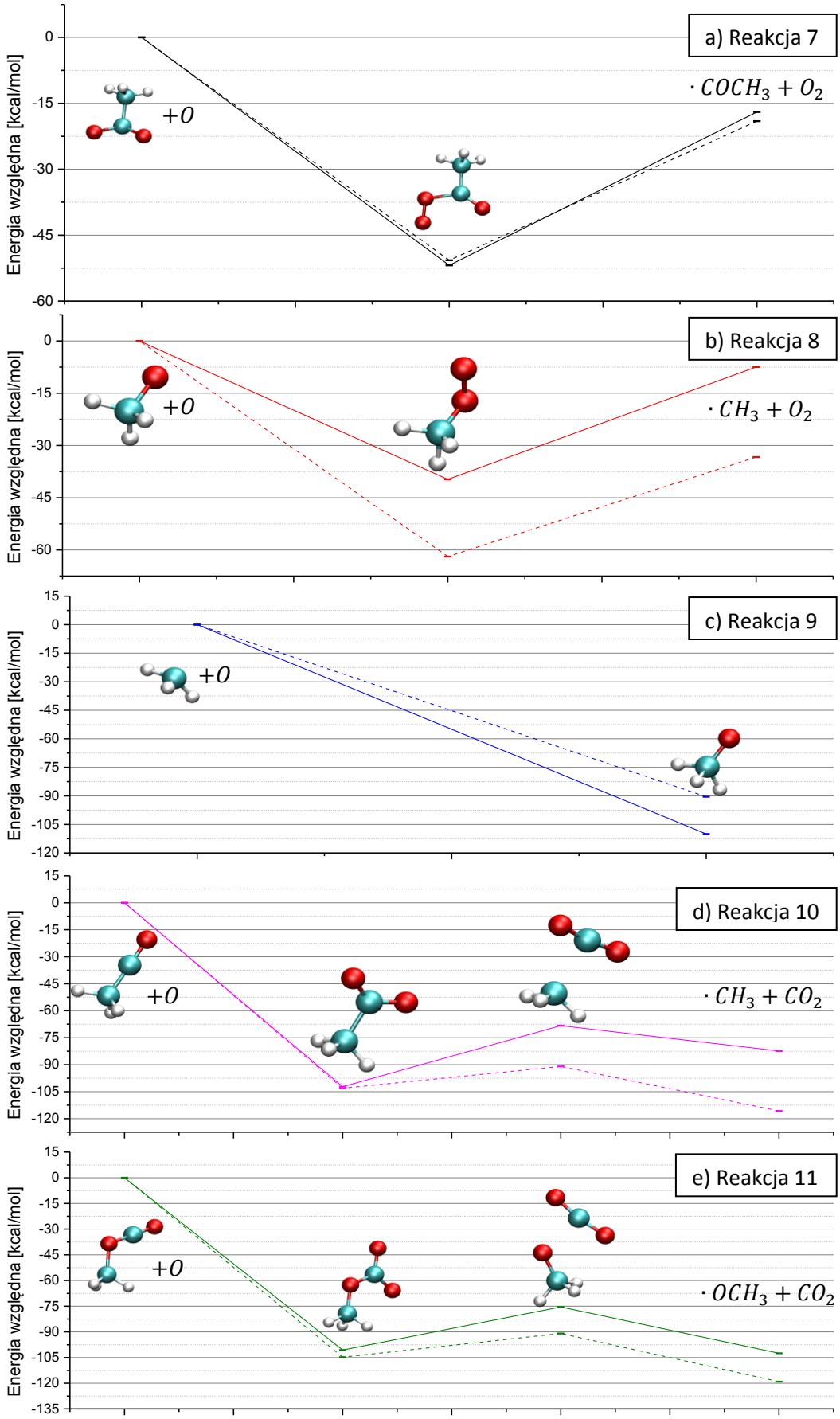
W celu ocenienia dokładności potencjału reaxFF przy modelowaniu procesu zrywania wiązań węgiel-węgiel przeprowadzono symulację dwóch reakcji rozpadu - dimeru etylenu i 2-propenalu (Rysunek 21). Również w tym przypadku otrzymane energie reakcji i wysokości barier energetycznych były wyższe od analogicznych wartości uzyskanych przy użyciu znacznie dokładniejszych metod kwantowo-chemicznych.



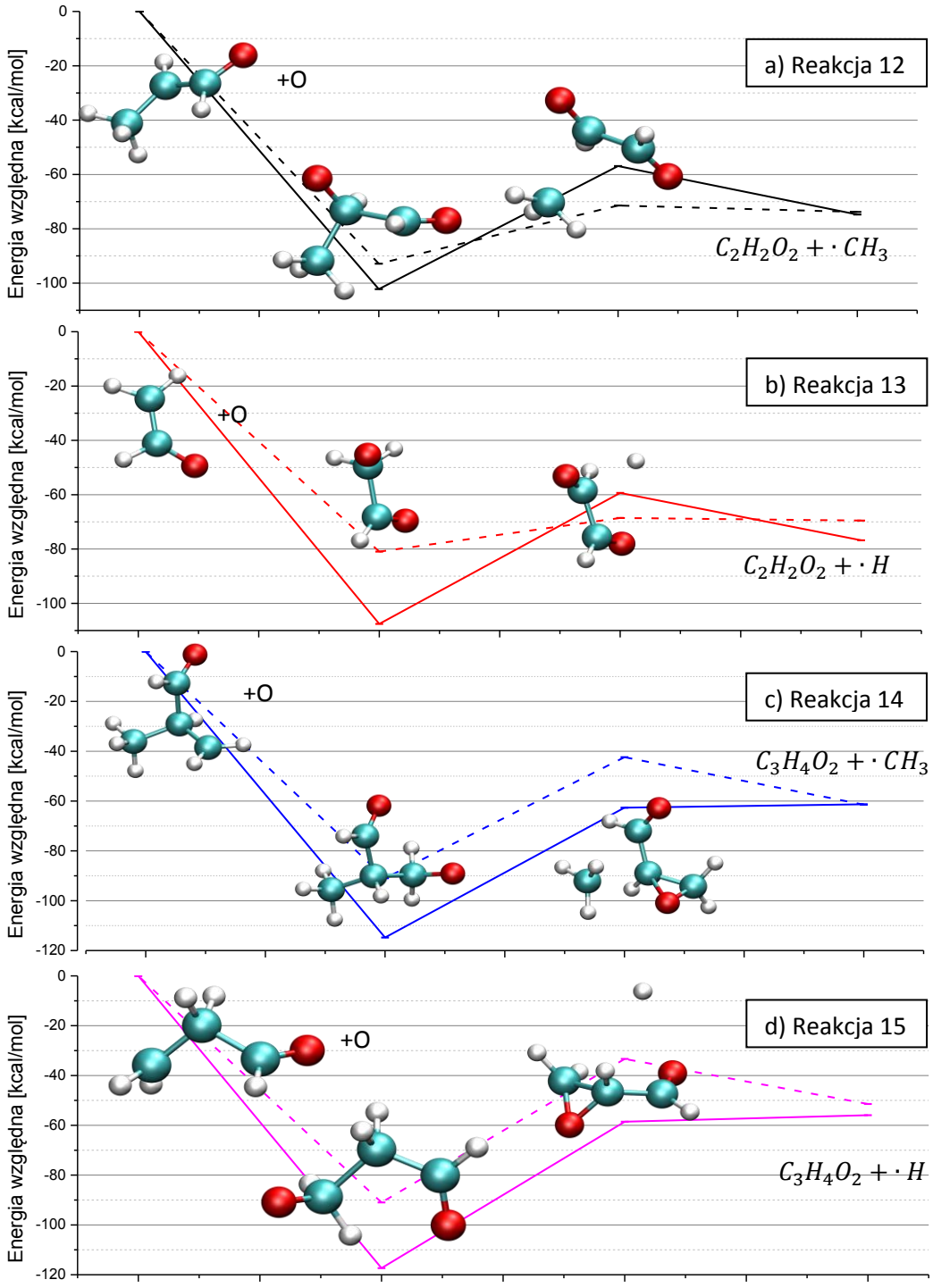
Rysunek 20 - Porównanie zmian energii potencjalnej układu w trakcie reakcji rozpadu węglowodorów – dimeru etylenu oraz 2-propenalu. Linia ciągła przedstawia reakcję modelowaną przy pomocy potencjału reaxFF a linia przerywana przy pomocy obliczeń kwantowo-chemicznych. Za poziom odniesienia przyjęto energię optymalnej struktury, odpowiednio, dimeru etylenu i 2-propenalu

4.2.3. Reakcje z tlenem

Ze względu na obecność tlenu w badanej próbce możliwe jest występowanie różnego rodzaju reakcji tlenu z rodnikami węglowodorowymi, powstałymi w wyniku uderzenia pocisku. Z tego powodu przeprowadzono serię symulacji (Rysunek 21, Rysunek 22), obejmujących addycję tlenu do różnorodnych indywiduów chemicznych i następujący po niej rozpad nowopowstałej molekuły.

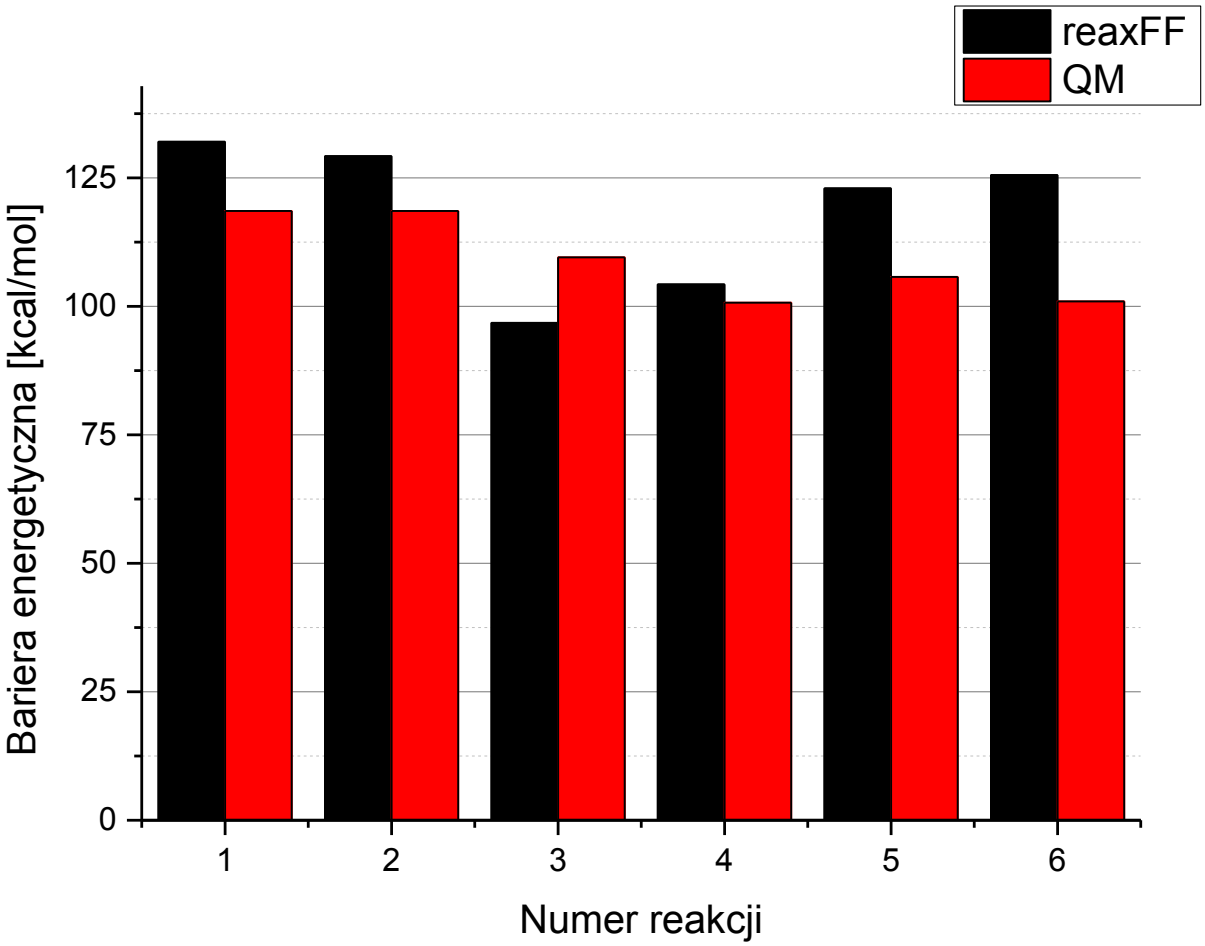


Rysunek 21 - Porównanie energetyki reakcji atomu tlenu z rodnikami węglowodorowymi modelowanych przy pomocy potencjału reaxFF (linia ciągła) i metodami kwantowo-chemicznymi (linie przerywane) – część I. Za poziom odniesienia przyjęto energię odpowiednich układów początkowych



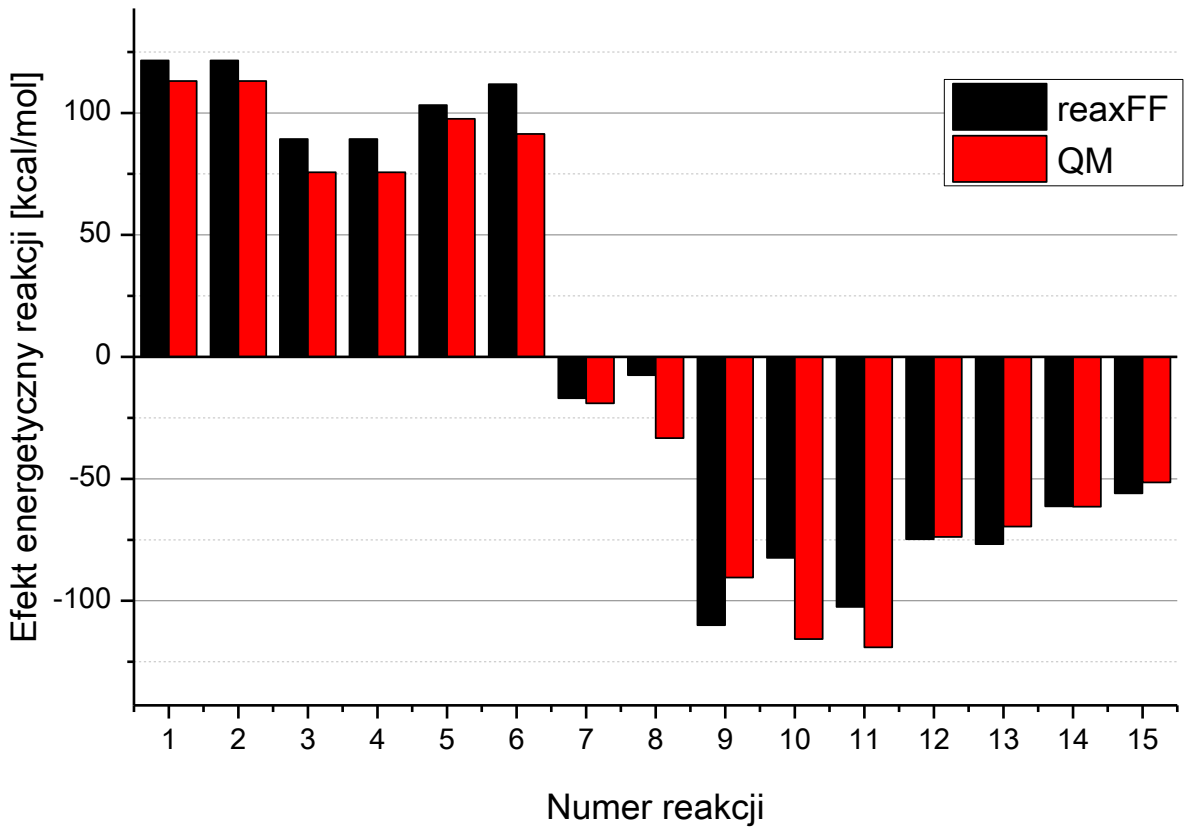
Rysunek 22 - Porównanie energetyki reakcji tlenu z rodnikami węglowodorowymi modelowanych przy pomocy potencjału reaxFF (linia ciągła) i metodami kwantowo-chemicznymi (linia przerywana) – część II. Za poziom odniesienia przyjęto energię odpowiednich układów początkowych

4.2.4. Analiza porównawcza



Rysunek 23 - Zestawienie wysokości barier energetycznych na zajście reakcji chemicznych modelowanych przy pomocy potencjału reaxFF (czarne kolumny) oraz danych literaturowych uzyskanych przy pomocy obliczeń kwantowo-chemicznych (czerwony) (Conforti & Garrison, 2005). Numery odpowiadają reakcjom z rysunków 19 i 20.

Pierwsze dwa typy modelowanych reakcji (rozpad octanu metylu z uwolnieniem tlenku lub dwutlenku węgla oraz rozpad dimeru etylenu i 2-propylenu) wymagają do zajścia dostarczenia energii przekraczającej próg bariery energetycznej. W większości zbadanych przypadków wysokość tej bariery jest lekko przeszacowana, co może prowadzić do rzadszego występowania danego procesu w symulacjach rozpylania, obniżając wydajność fragmentacji molekuł. Jednak ze względu na niewielkie względne różnice wysokości progów, zaburzenie przebiegu modelowania jest niewielkie. W dodatku, z badawczego punktu widzenia, wyższe od rzeczywistej wartości bariery energetyczne są preferowane nad obniżonymi barierami energetycznymi, które prowadziłyby do zachodzenia reakcji, które nie wystąpiłyby w rzeczywistości.



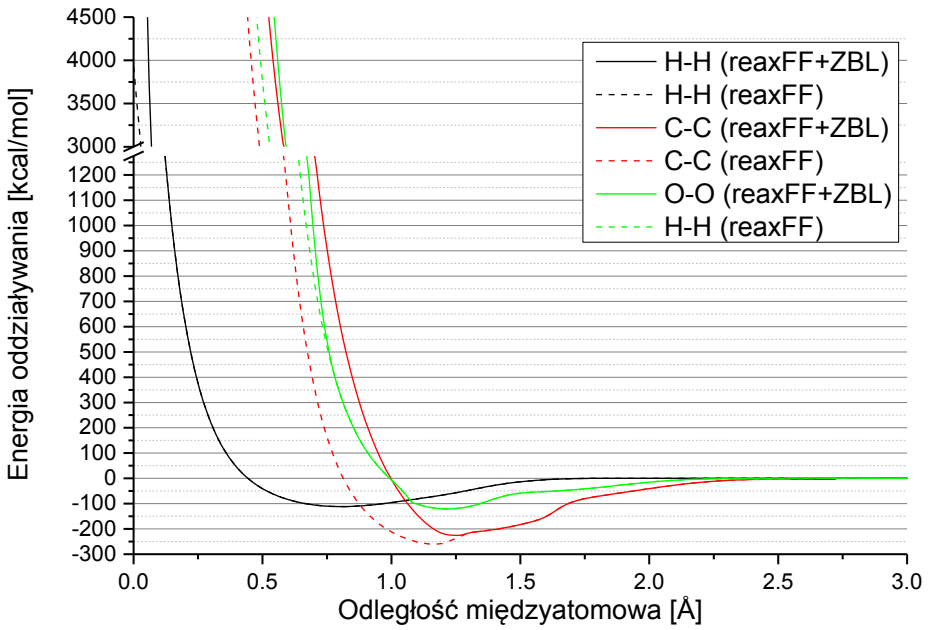
Rysunek 24 - Zestawienie efektów energetycznych badanych reakcji symulowanych przy pomocy potencjału reaxFF (czarny) oraz otrzymanych w wyniku obliczeń kwantowo-chemicznych (czerwony) (Conforti & Garrison, 2005). Numery reakcji jak na rysunkach 19-22

Rysunek 24 przedstawia porównanie efektu energetycznego, liczonego jako różnica energii potencjalnej układu po zajściu reakcji i przed nią, otrzymanego w wyniku symulacji z wykorzystaniem potencjału reaxFF i obliczeń kwantowo-chemicznych. Dodatnie wartości oznaczają, że dany proces wymaga dostarczenia energii do układu (reakcje endoenergetyczne). W przypadku reakcji egzoenergetycznych (uwalniających energię) efekt energetyczny jest ujemny.

Energia układów modelowanych klasycznie jest zazwyczaj wyższa, co może prowadzić do zmniejszonej częstotliwości występowania poszczególnych reakcji. Różnice nie są jednak na tyle duże, żeby wpływać w znaczący sposób na przebieg symulacji. Podobnie jak poprzednio, wyższe wartości efektów energetycznych obniżają ilość reakcji, zachodzących w układzie. Jest to sytuacja lepsza niż w przypadku niższych wartości, które prowadziłyby do zachodzenia procesów niepojawiających się w rzeczywistości.

4.2.5. Zderzenia wysokoenergetyczne

Potencjał reaxFF pozwala na symulowanie układów reaktywnych. Nie został on jednak stworzony do poprawnego opisu zderzeń wysokoenergetycznych, co objawia się zbyt wolnym wzrostem wartości potencjału wraz ze zmniejszającą się odległością między atomami (Rysunek 25). Prowadzi to do tego, że atom o odpowiednio wysokiej energii kinetycznej może przeniknąć przez inne cząstki w układzie. Wprowadzenie drugiego potencjału (ZBL) zapobiegło występowaniu tego typu niefizycznych zjawisk a przy okazji obniżyło energię wiązania potrójnego węgiel-węgiel, które miało przeszacowaną wartość.



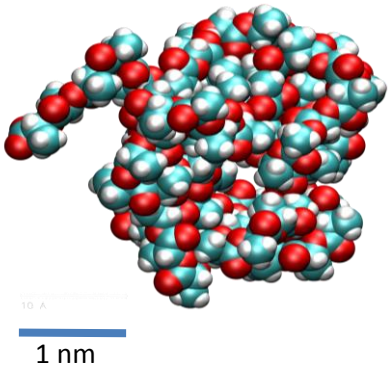
Rysunek 25 - Porównanie energii oddziaływania między parami atomów w zależności od odległości między nimi i użytych potencjałów. Linią ciągłą przedstawiono wykresy dla samego potencjału reaxFF, a linią przerywaną – wraz z potencjałem ZBL

Rysunek 25 przedstawia porównanie energii wyłącznie dla wybranych wiązań, gdyż ZBL jako potencjał dwuciałowy nie wpływa na zachowanie kątów walencyjnych czy torsyjnych (oddziaływań wielociałowych).

Podsumowując, potencjał reaxFF wzbogacony o potencjał ZBL umożliwia poprawne modelowanie procesów fizykochemicznych, zachodzących podczas rozpadu poli(kwasu mlekowego) z wystarczającą dokładnością do wyciągania jakościowych wniosków na temat procesu bombardowania PLA pociskami C_{60}.

4.3. Próbka badawcza

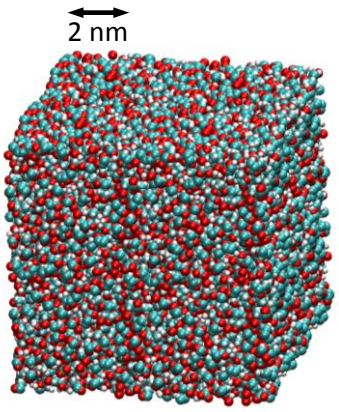
Poli(kwas mlekowy) został wybrany do modelowania ze względu na obecność tlenu w strukturze oraz dostęp do doświadczalnych wyników, dotyczących pomiaru szybkości rozpylania (Popczun & Winograd, 2015). Wykonanie badanej próbki rozpoczęto od przygotowania łańcucha poli(kwasu mlekowego) złożonego ze 100 merów (Rysunek 26). Następnie stworzono amorficzną komórkę elementarną, zawierającą 64 łańcuchy. Taki układ zrelaksowano poprzez wygrzewanie w 390K przez 20 ps i następne schładzanie do 0K. Był to krok konieczny, gdyż łańcuch polimerowy przygotowano z wykorzystaniem innego potencjału niż reaxFF, co wymusza ponowną optymalizację geometrii. Dodatkowo, podniesienie temperatury prowadzi do zwiększenia amorficzności próbki. Gotową komórkę powielono, aby otrzymać układ wystarczająco duży (Rysunek 28) do wycięcia z niego półelipsoidy (Rysunek 29) złożonej z 1 062 831 atomów, co odpowiada 1177 łańcuchom poli(kwasu mlekowego). Dzięki takiemu kształtowi otrzymano optymalne rozchodzenie się fali uderzeniowej w próbce przy minimalnej liczbie atomów. Układ ponownie zrelaksowano i tak przygotowany materiał



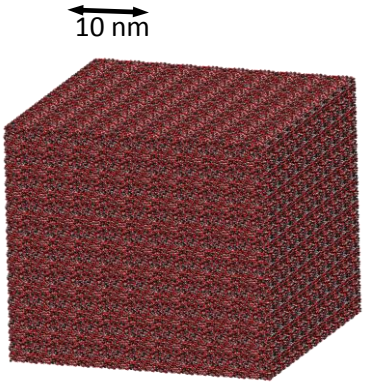
Rysunek 26 - Łańcuch poli(kwasu mlekowego) zawierający 100 merów; Kolorem białym oznaczono atomy wodoru, czerwonym – tlenu a turkusowym - węgla

wykorzystano do symulacji. Gęstość modelowanego poli(kwasu mlekowego) wyniosła 1,36 g/cm^3. Jest to wartość zgodna z rzeczywistą gęstością tego polimeru, wahającą się w zakresie 1,210-1,43 g/cm^3 (IDEMAT, 2003).

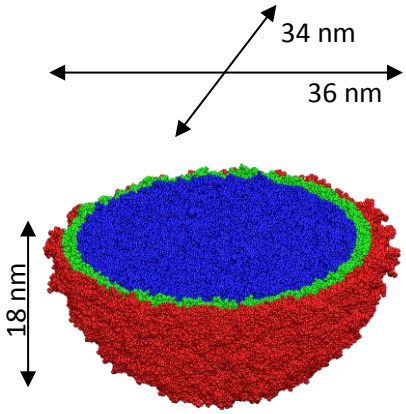
W celu zachowania spójności próbki podczas uderzenia pocisku wydzielono zewnętrzną warstwę atomów o grubości 15 Å, które pozostały nieruchome podczas symulacji (Rysunek 29 – kolor czerwony). Spowodowało to jednak niefizyczny efekt odbijania się pozostałych atomów od tej warstwy i kierowania energii z powrotem ku powierzchni. Zjawisko to przezwyciężono, wprowadzając w kolejnej warstwie atomów (tzw. warstwa stochastyczna) o grubości 20 Å siłę tłumiącą, której zadaniem była dyssypacja energii (Rysunek 29 – kolor zielony).



Rysunek 27 - Amorficzna komórka elementarna złożona z 64 łańcuchów poli(kwasu mlekowego)

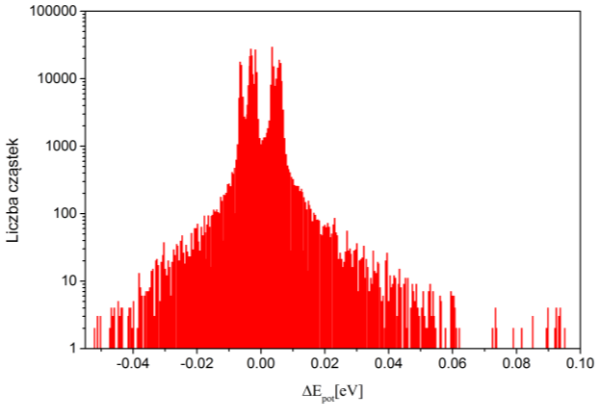


Rysunek 28 - Kryształ poli(kwasu mlekowego) złożony z ponad 7 mln atomów (8000 łańcuchów poli(kwasu mlekowego))

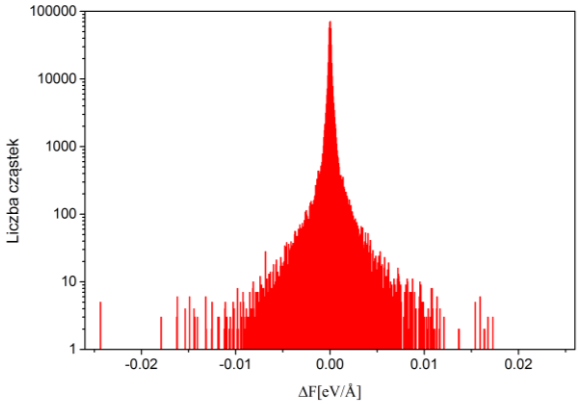


Rysunek 29 – Przygotowana próbka złożona z 1177 łańcuchów PLA. Czerwonym oznaczono atomy nieruchome, zielonym – stochastyczne, niebieskim – właściwą próbkę

Ostatnim krokiem przed przeprowadzeniem symulacji było zbadanie wpływu utraty periodyczności układu na energię potencjalną (Rysunek 30) atomów oraz na siłę, działającą na nie (Rysunek 31). Porównanie tych parametrów dla odpowiadających atomów znajdujących się w periodycznym krysztale i nieperiodycznej próbce wykazało, że różnica jest zaniedbywalnie mała.



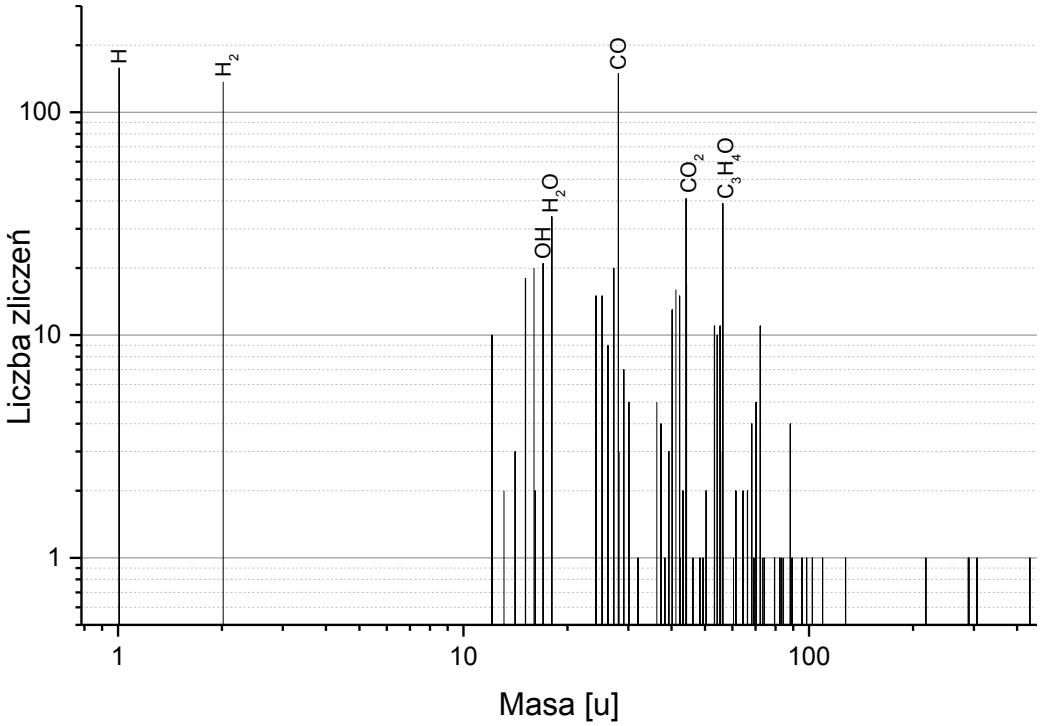
Rysunek 30 – Histogram różnic energii potencjalnej atomów między układem periodycznym a nieperiodycznym



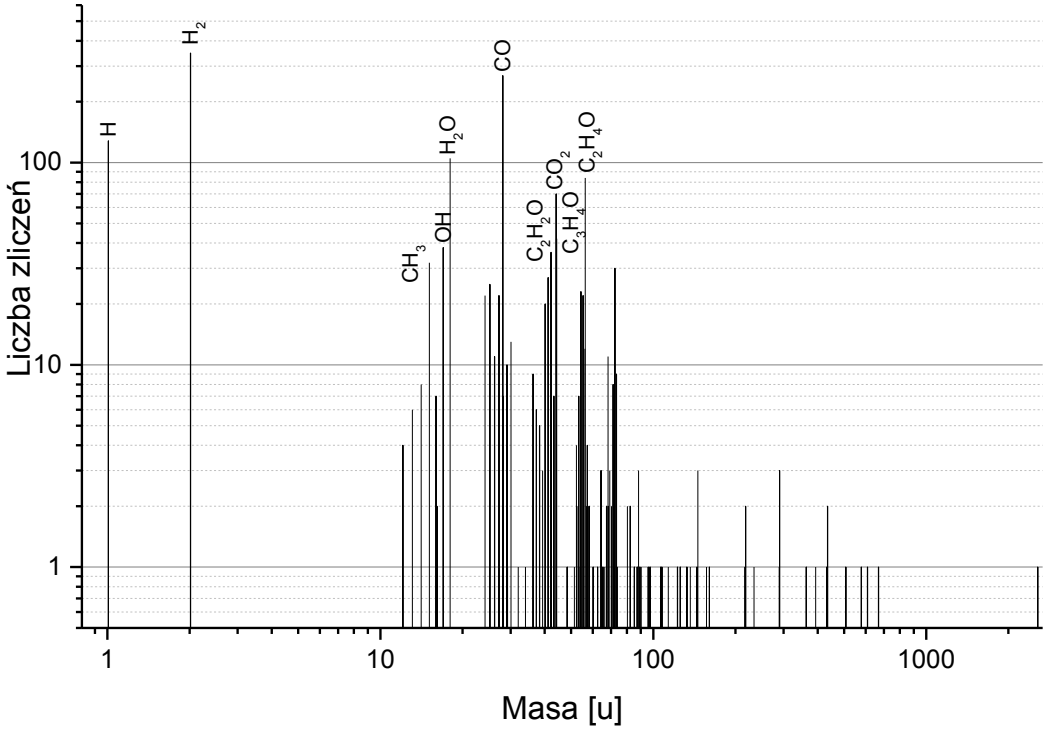
Rysunek 31 – Histogram różnic siły wywieranej na dany atom dla układu periodycznego i nieperiodycznego

4.4. Wyniki symulacji

Przeprowadzono modelowanie procesu rozpylania poli(kwasu mlekowego) pociskiem C_{60} o energiach 10 i 20 keV, skierowanym pod kątem 45 stopni do normalnej do powierzchni, co odpowiada typowym warunkom doświadczalnym. Obie symulacje trwały 50 ps i były przeprowadzone w temperaturze bliskiej zera bezwzględnego.

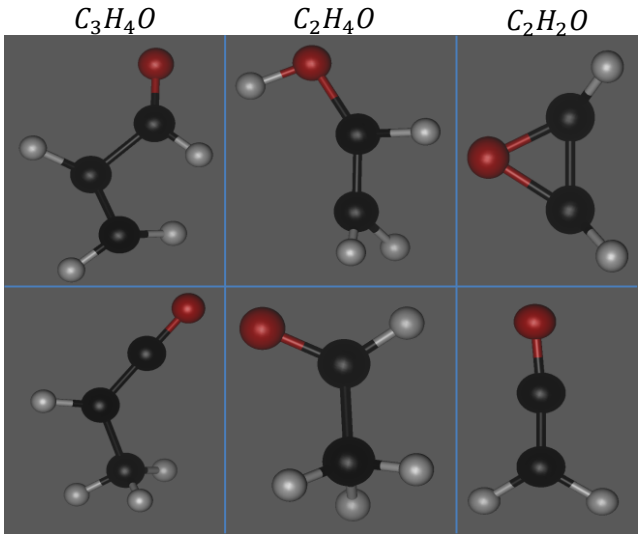


Rysunek 32 - Widmo masowe rozpylonych cząstek po uderzeniu pocisku C_{60} o energii 10 keV pod kątem 45°

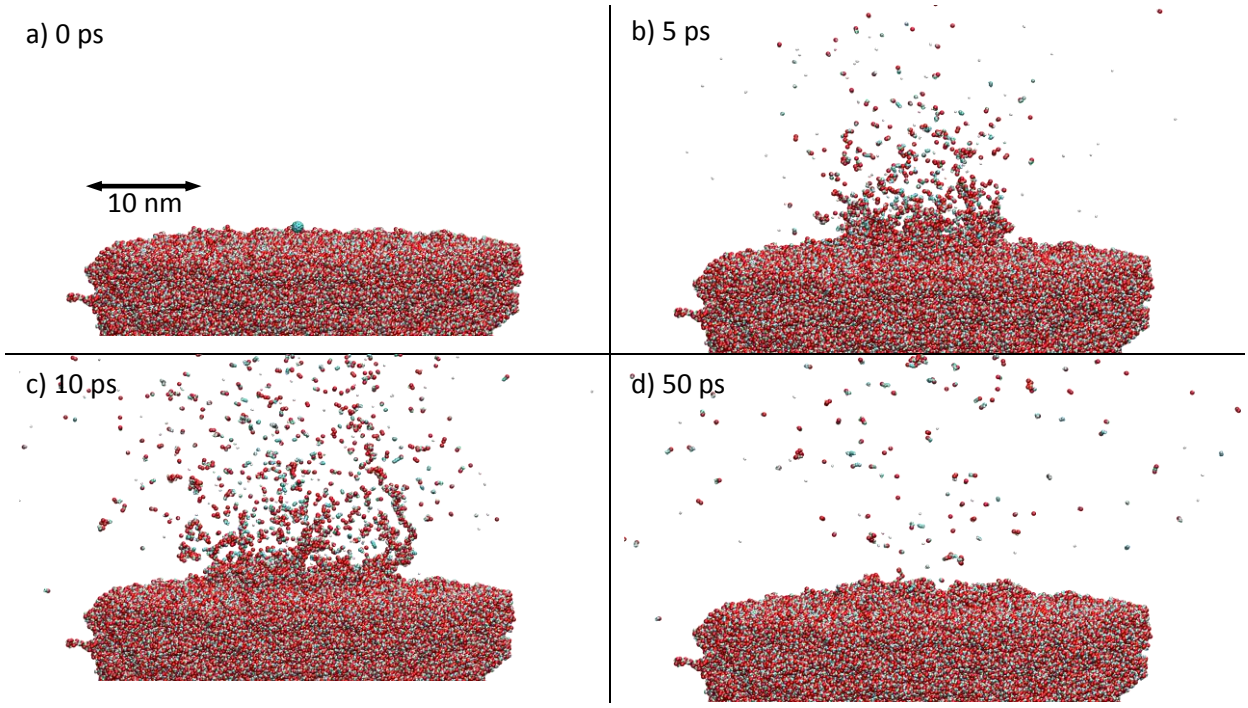


Rysunek 33 - Widmo masowe rozpylonych cząstek po uderzeniu pocisku C_{60} o energii 20 keV pod kątem 45°

Rysunek 33 i 33 przedstawiają widma masowe materiału rozpylonego w wyniku uderzenia pocisku C_{60} o energii, odpowiednio, 10 i 20 keV pod kątem 45°. Główne produkty procesu bombardowania oznaczono etykietą: niewielkie molekuły gazowe (H, H_2, H_2O, CO, CO_2) oraz zarówno stabilne cząsteczki węglowodorowe (C_2H_4O, C_3H_4O, $C_3H_4O_2$), jak i rodniki (C_2H_2O, C_3H_3O, CH_3) w kilku formach izomerowych (Rysunek 34). Obecność niemal wyłącznie cząstek o masie nieprzekraczającej 100u jest zgodna z przyjętą hipotezą o gazyfikacyjnym charakterze procesu rozpylania poli(kwasu mlekowego).



Rysunek 34 - Występowanie izomerii wśród otrzymanych cząstek na przykładzie (od lewej) – C_3H_4O, C_2H_4O i C_2H_2O

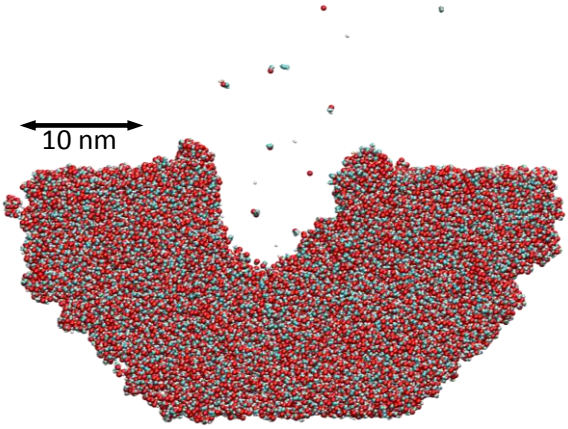


Rysunek 35 - Wygląd układu w 0, 5, 10 i 50 ps modelowania uderzenia pocisku C_{60} o energii 20 keV pod kątem 45°

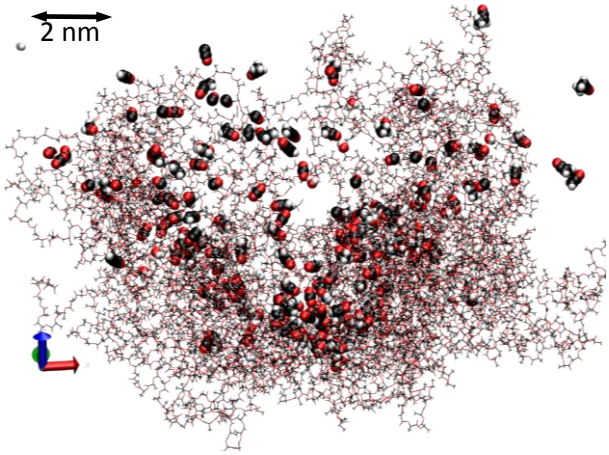
Powyżej przedstawiono wygląd bombardowanego układu w wybranych momentach symulacji uderzenia pocisku C_{60} o energii 20 keV pod kątem 45°. Po uderzeniu pocisku najszybciej rozpoczyna się emisja atomowego wodoru, ze względu na jego niską masę, a następnie bardziej złożonych cząsteczek oraz fragmentów o masie nieprzekraczającej w większości przypadków 100 u. Wyrzut materiału powoduje tworzenie się krateru (Rysunek 36) oraz deponowanie ok. 25%

powstałych fragmentów na jego zboczach (Rysunek 37), umożliwiając łatwe usunięcie uszkodzonych części w wyniku kolejnego uderzenia. Jest to tzw. efekt samooczyszczenia, który pełni kluczową rolę przy profilowaniu głębokościowym materiału. Przebieg procesu bombardowania jest identyczny dla pocisku o niższej energii. Różnice polegają na mniejszej ilości emitowanego materiału i stworzeniu płytszego krateru.

Otrzymany współczynnik rozpylenia dla pocisku C_{60} o energii 20 keV wyniósł 56 nm^3, podczas gdy wartość eksperymentalna (Popczun & Winograd, 2015) jest równa 66 nm^3. Niewielka różnica potwierdza poprawność stworzonego modelu.

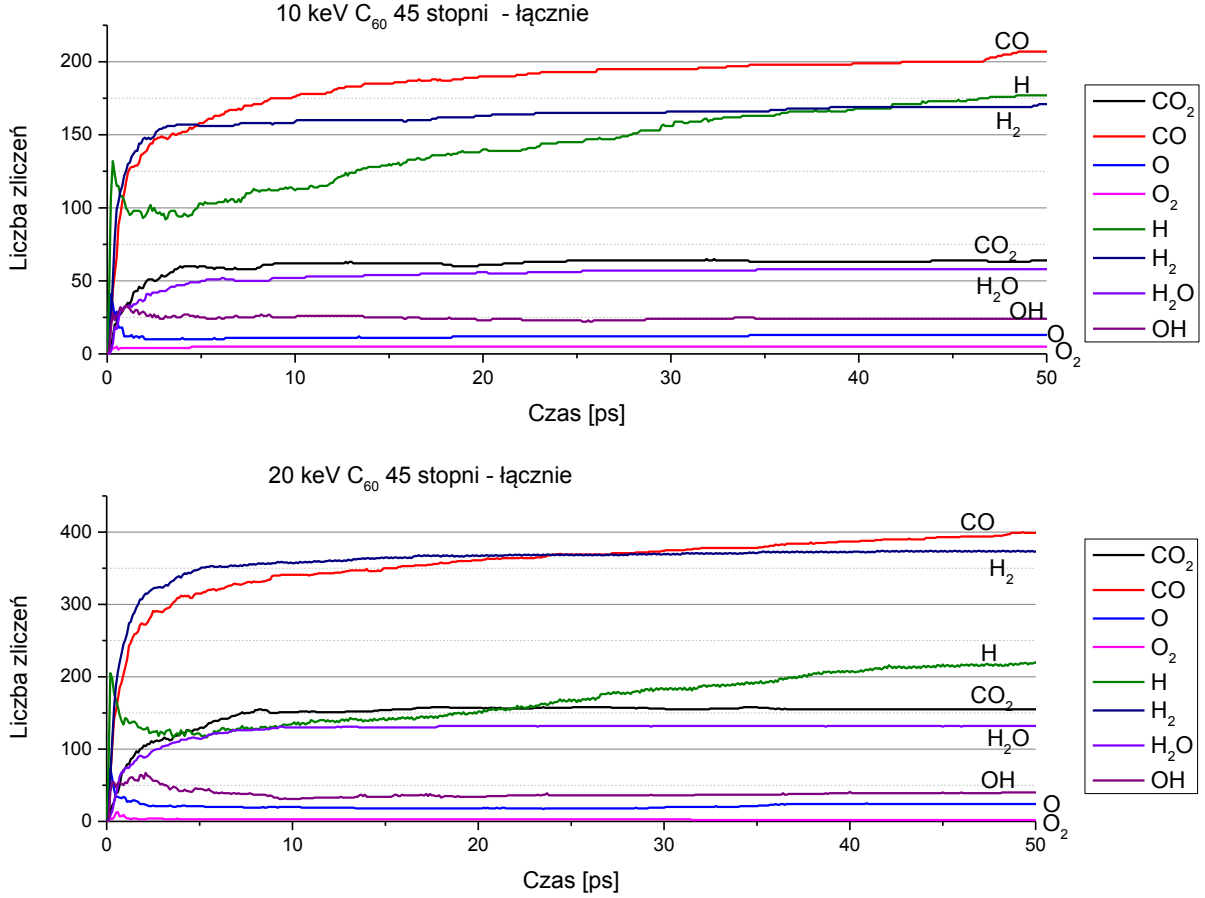


Rysunek 36 - Przekrój przez krater utworzony w wyniku uderzenia pocisku C_{60} o energii 20 keV pod kątem 45°



Rysunek 37 - Niewielkie molekuły zdeponowane w ścianach krateru, powstałego po uderzeniu pocisku C_{60} o energii 20 keV pod kątem 45°; dla czytelności nie pokazano nienaruszonych cząsteczek poli(kwasu mlekowego)

4.4.1. Niewielkie molekuły gazowe

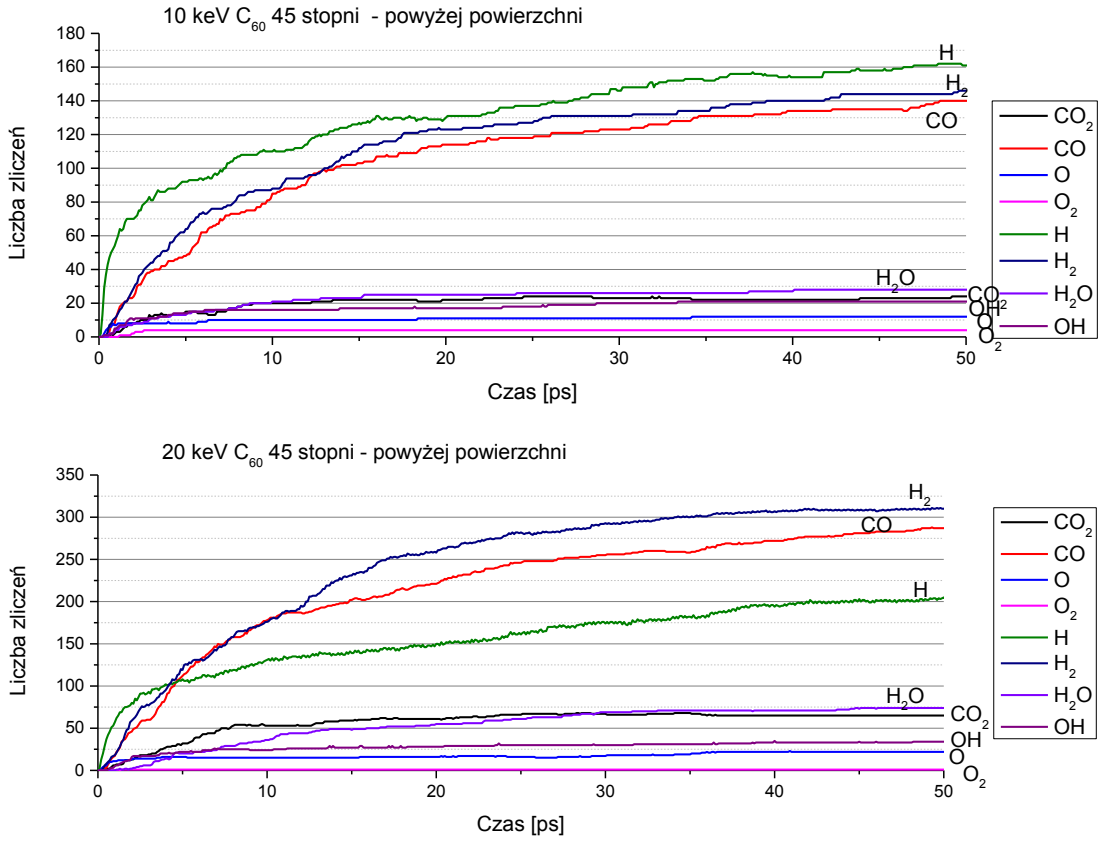


Rysunek 38 - Wykresy przedstawiające zależność całkowitej liczby cząstek danego typu od czasu

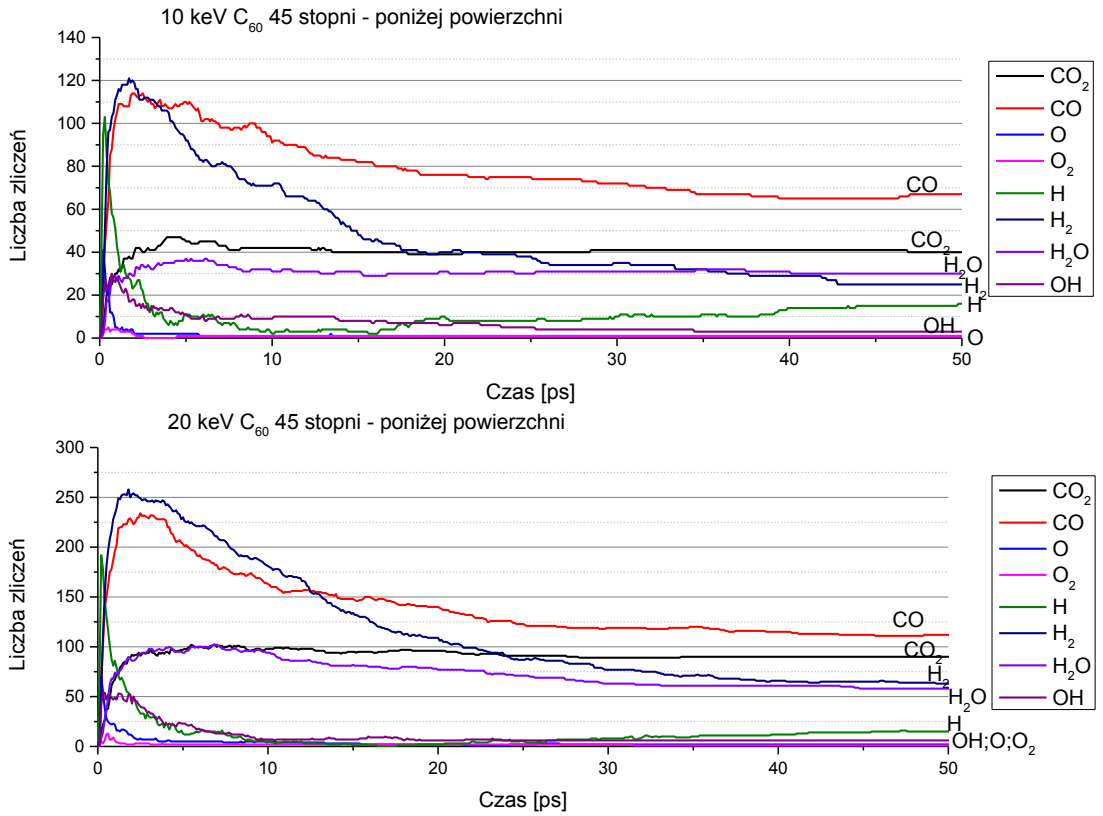
Uderzenie pocisku C_{60} w obu przypadkach spowodowało powstanie głównie tlenku węgla oraz wodoru atomowego i cząsteczkowego (Rysunek 38). Przy czym dla energii 20 keV liczba cząstek poszczególnych rodzajów była dwukrotnie wyższa niż dla 10 keV. Jedynie dla wodoru atomowego zaobserwowano wzrost o ok. 20%. Może to być efektem znacznie większej fragmentacji materiału, co zwiększa prawdopodobieństwo dołączenia atomowego wodoru do niewysyconych fragmentów, a tym samym zmniejsza jego emisję. W czasie trwania symulacji liczba cząstek ulega wysyceniu, co oznacza, że 50 ps jest okresem wystarczająco długim na obserwację całego procesu rozpylania poli(kwasu mlekowego) pojedynczym pociskiem C_{60}.

Ok. 0,5 ps od momentu uderzenia, w obu przypadkach zaobserwowano gwałtowny wzrost i następujący po nim spadek liczby pojedynczych atomów wodoru w układzie. Wynika to z tworzenia się cząsteczek wodoru oraz dołączania go do powstałych w wyniku uderzenia rodników. W czasie 5 ps od uderzenia, większość reakcji prowadzących do powstawania małych molekuł gazowych zanika. Wzrost liczby cząsteczek ponad powierzchnią próbki wynika z emisji obojętnych cząstek z powstałego krateru (Rysunek 39). Dla energii 10 keV wyemitowany materiał składa się głównie z molekuł tlenku węgla oraz porównywalnej ilości zarówno cząsteczkowego jak i atomowego wodoru. W przypadku pocisku o energii 20 keV atomów wodoru jest o ok. 40% mniej niż jego molekuł.

Cząsteczki gazowe, które pozostały w kraterze, uległy fizysorpcji na zboczach krateru albo zostały zaimplantowane na głębokość rzędu 2-3 nanometrów w materiał próbki. Są to głównie cięższe gazy – tlenek i dwutlenek węgla oraz w mniejszym stopniu woda (Rysunek 40).

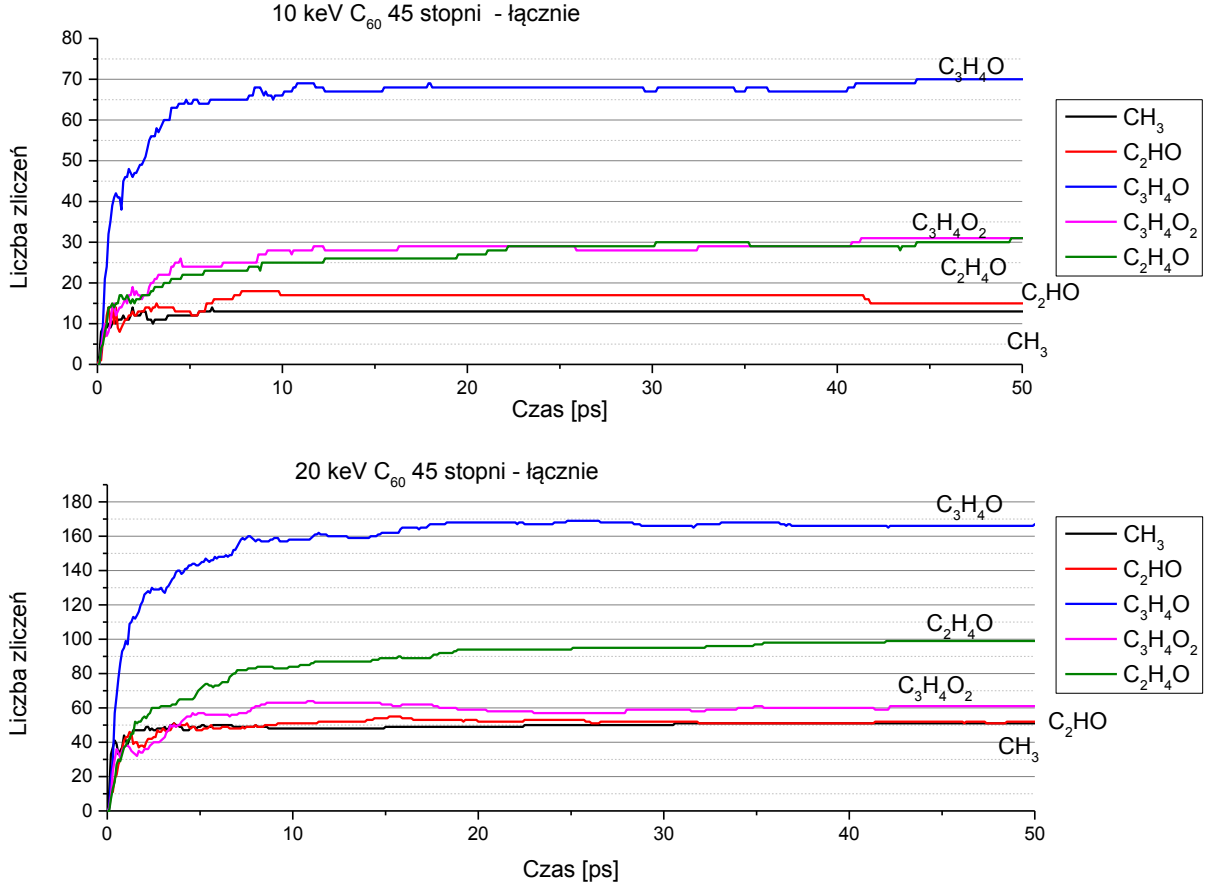


Rysunek 39 - Zależność liczby cząstek danego typu znajdujących się nad powierzchnią od czasu



Rysunek 40 - Zależność liczby cząstek znajdujących się w próbce od czasu

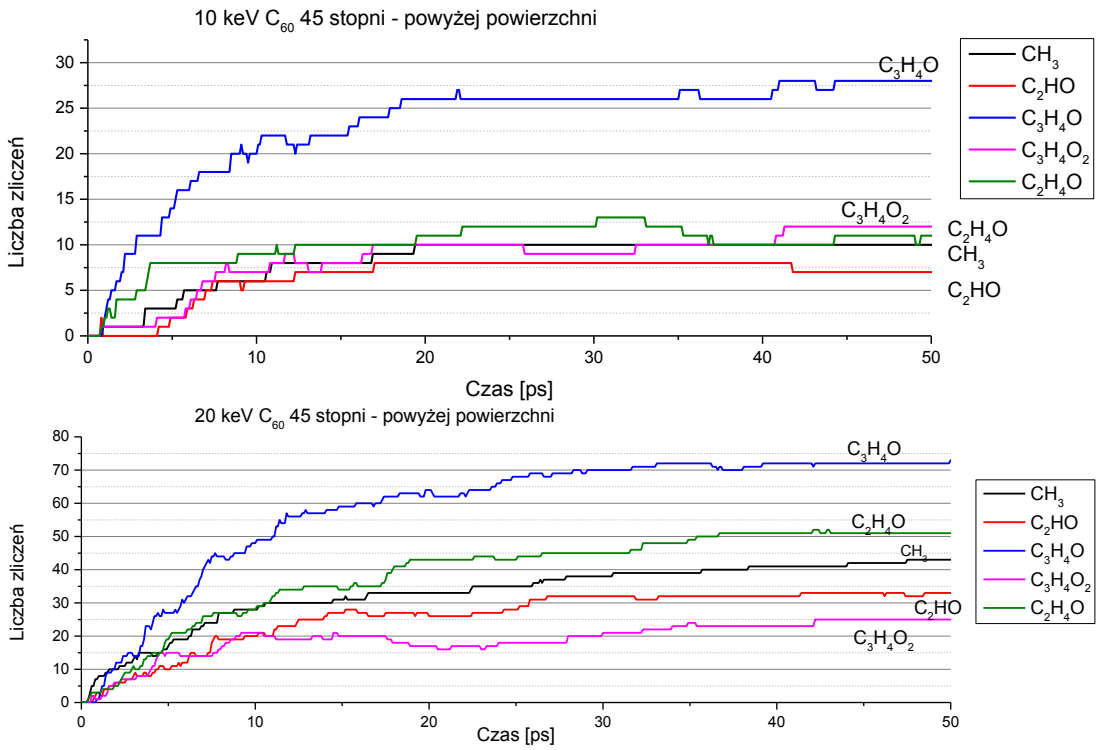
4.4.2. Fragmenty węglowodorowe



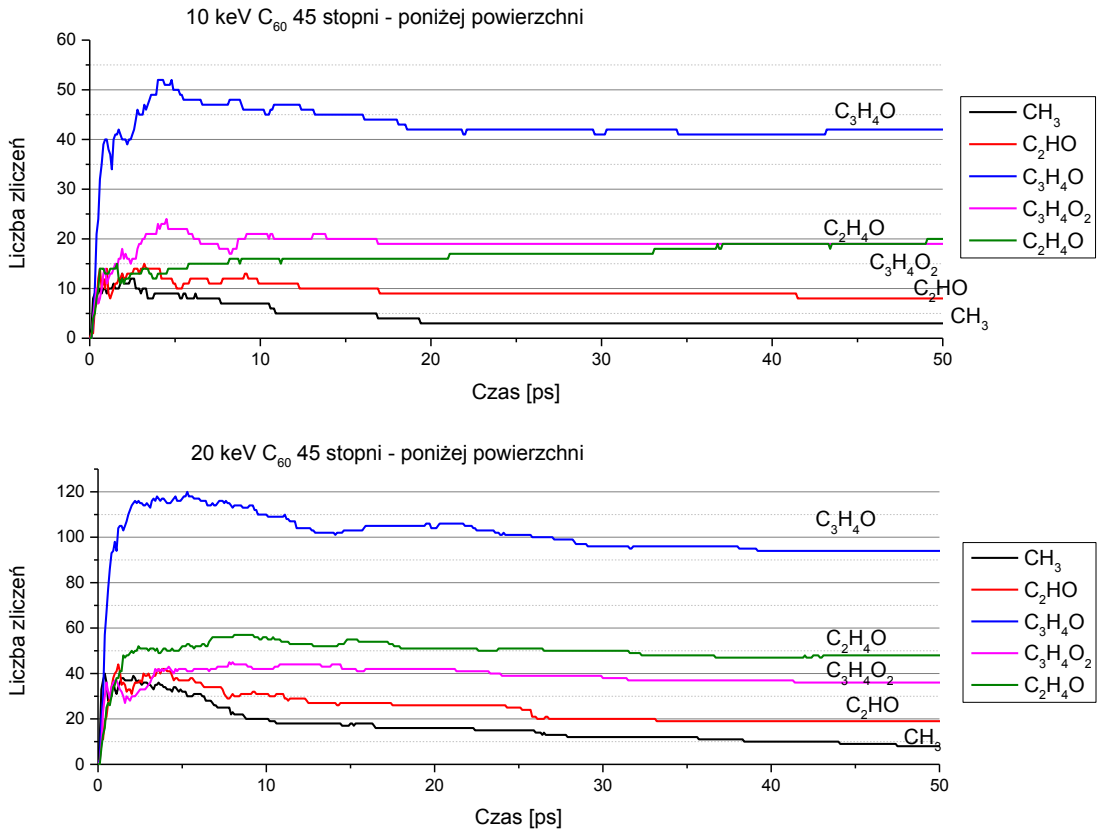
Rysunek 41 – Zależność całkowitej liczby cząstek węglowodorowych danego typu od czasu

Oprócz małych molekuł gazowych opisanych wyżej, w wyniku bombardowania powstała znacząca liczba w większości stabilnych fragmentów węglowodorowych. Do analizy wybrano pięć cząstek występujących najczęściej. Reakcje prowadzące do powstawania tychże fragmentów zanikają w czasie 5 ps po uderzeniu pocisku o energii 10 keV i 10 ps dla pocisku o energii 20 keV (Rysunek 41). Jest to czas około dwa razy dłuższy niż dla małych molekuł gazowych. Wynika to z faktu, że fragmentacja z utworzeniem większych cząsteczek wymaga mniejszej ilości energii w porównaniu do rozpadu łańcucha na tlenki węgla i wodór. W obu przypadkach najczęściej występującą molekułą był prop-1-enon (o wzorze sumarycznym C_3H_4O), powstały w wyniku fragmentacji łańcucha poli(kwasu mlekowego). Podobną genezę ma druga najczęściej występująca cząsteczka – etanal (C_2H_4O). Stosunkowo większa liczba molekuł etanalu dla 20 keV jest bezpośrednim następstwem wyższej energii pocisku, powodującego wyższą fragmentację materiału.

W odróżnieniu od małych molekuł gazowych mniejsza część cząsteczek węglowodorowych została wyemitowana (Rysunek 42), zaś większość pozostała w kraterze (Rysunek 43). Jest to spowodowane większymi rozmiarami tych fragmentów, co utrudnia ich oderwanie się od materiału ze względu na silniejszą adhezję cząstki do powierzchni próbki, wynikającą z większej liczby atomów. Procentowy skład zdeponowanych w materiale molekuł jest podobny dla obu symulacji, przy czym w przypadku pocisku o energii 20 keV całkowita liczba cząstek jest ponad 2 razy wyższa. Proporcje między ilościami wyemitowanych fragmentów różnią się dla odmiennych warunków rozpylania - wynika to ze wspomnianej wyższej fragmentacji próbki w wyniku bombardowania cząsteczką fullerenu o energii 20 keV.



Rysunek 42 - Zależność liczby cząstek węglowodorowych danego typu znajdujących się nad powierzchnią od czasu



Rysunek 43 - Zależność liczby cząstek węglowodorowych znajdujących się w próbce od czasu

5. Podsumowanie i wnioski

Niniejsza praca miała dwa główne cele. Pierwszym z nich było stworzenie atomistycznego modelu umożliwiającego badanie zjawisk towarzyszących rozpylaniu polimerów z wystarczającą dokładnością do jakościowego opisu zachodzących reakcji chemicznych w pikosekundowych skalach czasowych. Taki model nie był dotychczas opublikowany w literaturze naukowej. Zostało to osiągnięte poprzez wykorzystanie dwóch klasycznych potencjałów. ReaxFF został wykorzystany do modelowania struktury i reaktywności poli(kwasu mlekowego) oraz fragmentów powstałych podczas uderzenia materiału pociskiem fullerenowym. Poprawny opis zderzeń wysokoenergetycznych był z kolei możliwy dzięki zastosowaniu potencjału ZBL.

Przeprowadzone testy porównawcze z obliczeniami kwantowo-chemicznymi pozwalają na stwierdzenie, że stworzony model może być wykorzystywany do badania polimerów. Otrzymany współczynnik rozpylenia dla pocisku C_{60} o energii 20 keV padającego pod kątem 45° jest bliski wartości eksperymentalnej - 56 nm^3 (dla obliczeń) i 66 nm^3 (wartość eksperymentalna) (Popczun & Winograd, 2015).

Potwierdzenie hipotezy o gazyfikacyjnym charakterze bombardowania poli(kwasu mlekowego) pociskami C_{60} stanowiło drugi cel pracy. W obu badanych przypadkach uderzenie pocisku C_{60} prowadzi do powstania dużej liczby stabilnych cząsteczek gazowych, z których około 25% pozostała w próbce, co może ułatwiać emisję materiałów w wyniku kolejnych uderzeń. Potwierdza to hipotezę, że za wydajnym rozpylaniem poli(kwasu mlekowego) rzeczywiście stoi zjawisko gazyfikacji.

Podsumowując, stworzony model otwiera unikalną możliwość obserwacji *in statu nascendi* nanoskalowych zmian zachodzących w wyniku bombardowania powierzchni różnorodnych materiałów organicznych, umożliwiając tworzenie realistycznych teorii, tłumaczących zachowanie poszczególnych układów.

6. Bibliografia

Averback, R. S. i Rubia, T. D. d. l., 1998. Displacement Damage in Irradiated Metals and Semiconductors. *Solide State Physics,* 5(1), pp. 282-402.

Baekeland, L. H., 1913. Address of Acceptance: The Chemical Constitution of Resinous Phenolic Condensation Products. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry,* Issue 5, pp. 506-511.

Brooks, B. R. i inni, 1982. CHARMM: A Program for Macromolecular Energy, Minimization, and Dynamics Calculations. *Journal of Computational Chemistry,* 4(2), pp. 187-217.

Chapiro, A., 1962. *Radiation chemistry of polymeric systems.* Nowy Jork: John Wiley & Sons.

Cheng, J. i Winograd, N., 2006. Molecular depth profiling of multi-layer systems with cluster ion sources. *Applied Surface Science,* Issue 252, pp. 6498-6501.

Cheng, J., Wucher, A. i Winograd, N., 2006. Molecular Depth Profiling with Cluster Ion Beams. *Journal of Physical Chemistry B,* Tom 110, pp. 8329-8336.

Chenoweth, K., Duin, A. C. T. v. i William A. Goddard, I., 2008. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *Journal of Physical Chemistry A,* Tom 112, pp. 1040-1053.

Conforti, P. F. i Garrison, B. J., 2005. Electronic structure calculations of radical reactions for poly(methyl methacrylate) degradation. *Chemical Physics Letters,* Tom 406, pp. 294-299.

Fisher, G. L., Dickinson, M., Bryan, S. R. i Moulder, J., 2008. C60 sputtering of organics: A study using TOF-SIMS, XPS and nanoindentation. *Applied Surface Science,* 255(4), pp. 819-823.

Gillen, G., Simons, D. S. i Williams, P., 1990. Molecular ion imaging and dynamic secondary ion mass spectrometry of organic compounds. *Analytical Chemistry,* Issue 62, pp. 2122-2130.

Hager, G. J., Guillermier, C., Verkhoturov, S. V. i Schweikert, E. A., 2006. Au-analyte adducts resulting from single massive gold cluster impacts. *Applied Surface Science,* Issue 252, pp. 6558-6561.

Hand, O. W., Majumdar, T. K. i Cooks, R. G., 1990. Effects of primary ion polyatomicity and kinetic energy on secondary ion yield and internal energy in SIMS. *International Journal of Mass Spectrometry,* Issue 97, pp. 35-45.

Hong, C., Tieleman, D. P. i Yi, W., 2014. Microsecond Molecular Dynamics Simulations of Lipid Mixing. *Langmuir,* Issue 30, pp. 11993-12001.

IDEMAT, 2003. *IDEMAT 2003 Inventory Data of Materials.* Delft: Faculty of Design, Engineering and Production, Delft University of Technology.

Jones, E. A., Lockyer, N. P. i Vickerman, J. C., 2007. Mass spectral analysis and imaging of tissue by ToF-SIMS—The role. *International Journal of Mass Spectrometry,* Issue 260, pp. 146-157.

Kennedy, P. E., Garrison, B. J., Russo, M. F. i Duin, A. C. T. v., 2011. Strategies for modeling diverse chemical reactions in molecular dynamics of cluster bombardment. *Surface Interface Analysis,* Tom 43, pp. 126-128.

Kim, K. J., Simons, D. i Gillen, G., 2007. Quantitative depth profiling of an alternating Pt/Co multilayer. *Applied Surface Science,* Issue 253, pp. 6000-6005.

Kollmer, F., 2004. Cluster primary ion bombardment of organic materials. *Applied Surface Science,* Issue 231-232, pp. 153-158.

Kozole, J., Wucher, A. i Winograd, N., 2008. Energy deposition during molecular depth profiling experiments with cluster ion beam. *Analytical Chemistry,* Issue 80, pp. 5293-5301.

Liccardello, A. i inni, 1996. Ion beam effects on the surface and on the bulk of thin films of polymethylmethacrylate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* Issue 116, pp. 168-172.

Lindhard, J., Nielsen, V., Scharff, M. i Thomsen, P., 1963. Integral equations governing radiation effects: (Notes on atomic collisions, III). *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk,* Tom 10.

Mahoney, C. M., 2010. Cluster secondary ion mass spectroscopy of polymers and related materials. *Mass Spectrometry Reviews,* Issue 29, pp. 247-293.

Mahoney, C. M. i inni, 2006. Temperature-controlled depth profiling in polymeric materials using cluster secondary ion mass spectrometry (SIMS). *Applied Surface Science,* Issue 252, pp. 6502-6505.

Möllers, R. i inni, 2006. Chemical effects in C60 irradiation of polymers. *Applied Surface Science,* Issue 252, pp. 6509-6512.

Popczun, N. i Winograd, N., 2015. *Komunikat prywatny,* brak miejsca: brak nazwiska

Postawa, Z., Czerwiński, B., Winograd, N. i Garrison, B. J., 2005. Microscopic Insights into the Sputtering of Thin Organic Films on Ag{111} Induced by C60 and Ga bombardment. *Journal of Physical Chemistry B,* Issue 109, pp. 11973-11979.

Quazza, J. i Jardin, J. P., 1993. Ionization in the sputtering process: the effect of the local structure in the tight binding approximation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* Issue 78, pp. 285-289.

Rubia, T. D. d. l., Averback, R. S., Bendek, R. i King, W. E., 1987. Role of Thermal Spikes in Energetic Displacement Cascades. *Physical Review Letters,* 59(17), pp. 1930-1933.

Ryan, K. E., Wojciechowski, I. A. i Garrison, B. J., 2007. Reaction Dynamics Following keV Cluster Bombardment. *Journal of Physical Chemistry C,* 111(34), pp. 12822-12826.

Shard, A. G., Brewer, P. J., Green, F. M. i Gilmore, I. S., 2007. Measurement of sputtering yields and damage in C60 SIMS depth profiling of model organic materials. *Surface Interface Analysis,* Issue 39, pp. 294-298.

Shekhar, A. i inni, 2013. Nanobubble Collapse on a Silica Surface in Water: Billion-Atom Reactive Molecular Dynamics Simulations. *Physical Review Letters,* Issue 111, pp. 184503-1-184503-5.

Sigmund, P., 1987. Mechanism and theory of physical sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* Issue 27, pp. 1-20.

Solomko, V. i inni, 2008. Modeling the dissociation and ionization of a supterred organic molecule. *Applied Surface Science,* Issue 252, pp. 6459-6462.

Sun, S. i inni, 2004. Sputtering of Ag under C60+ and Ga+ projectile bombardment. *Applied Surface Science,* Issue 231-232, pp. 64-67.

Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. i Wilson, K. R., 1982. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics,* Issue 76(1), pp. 637-649.

Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. i Wilson, K. R., 1982. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics,* 76(1), pp. 637-649.

Tempez, A. i inni, 2004. Orthogonal time-of-flight secondary ion mass spectrometric analysis of peptides using large gold clusters as primary ions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry,* Issue 18, pp. 371-376.

Vickerman, J. C., 2009. Molecular SIMS - A journey from single crystal to biological surface studies. *Surface Science,* Issue 603, pp. 1926-1936.

Vickerman, J. C. i Briggs, D. redaktorzy, 2013. *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry.* Chichester : SurfaceSpectra, Manchester and IM Publications, .

Wucher, A., 2008. A simple erosion dynamics model of molecular suptter depth profiling. *Surface Interface Analysis,* Issue 40, pp. 1545-1551.

Yamada, I., Matsuo, J., Toyoda, N. i Kirkpatrick, A., 2001. Materials processing by gas cluster ion beams. *Materials Science and Engineering Reports,* Tom 34, pp. 231-295.