

Opracowanie pola siłowego typu ReaxFF do symulacji procesu rozpylania materiałów organicznych

Michał Jakub Kański

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Zbigniewa Postawy

Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii
Instytut Fizyki
Uniwersytet Jagielloński

Kraków, 2021

Oświadczenie

Ja niżej podpisany Michał Jakub Kański (nr indeksu: 1062263), doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. *„Opracowanie pola siłowego typu ReaxFF do symulacji procesu rozpylania materiałów organicznych”* jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. dr. hab. Zbigniewa Postawy. Pracę napisałem samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Kraków, dnia XX.XX.2021

.....

podpis doktoranta

Podziękowania

Przede wszystkim chciałbym podziękować mojemu promotorowi prof. dr hab. Zbigniewowi Postawie za zaangażowanie oraz wsparcie we wszystkich moich naukowych dążeniach. Szczególnie doceniam udostępnione mi możliwości rozwoju takie jak staże, wyjazdy oraz współprace międzynarodowe.

Chciałbym również podziękować kolegom z zespołu, Dawidowi oraz Mikołajowi, za wspólnie spędzony czas na doktoracie a w szczególności za inspirujące dyskusje naukowe.

Chciałbym podziękować instytucjom wspierającym te badania, a w szczególności Narodowemu Centrum Nauki oraz Konsorcjum PLGrid, dzięki któremu mogłem wykonać obliczenia potrzebne do tej pracy.

Pragnę również podziękować rodzinie za wsparcie na wszystkich szczeblach mojej edukacji, które doprowadziło mnie do tego momentu.

UWAGI:

1. Opis dynamiki musi być na **parzystej** stronie.

*If you cannot explain it simply,
you do not understand it well enough.*

~~Albert Einstein~~

Spis treści

1. Przedmowa.....	7
2. Wprowadzenie	9
2.1. Spektrometria mas SIMS i SNMS.....	9
2.2. Rozpylanie.....	10
2.3. Symulacje	15
2.3.1. Dynamika molekularna.....	15
2.3.2. Ogólny opis symulacji procesu rozpylania.....	19
2.4. Potencjały w symulacjach	20
2.5. Potencjał ReaxFF	21
2.5.1. Formalizm rzędu wiązań	21
2.5.2. Oddziaływania wiążące	22
2.5.3. Oddziaływania niewiążące	23
2.5.4. Czas obliczeń	24
3. Opracowanie potencjału ci-ReaxFF-CH.....	25
3.1. Idea.....	25
3.2. Procedura dopasowania parametrów	27
3.2.1. Algorytm dopasowania.....	27
3.2.2. Zestaw treningowy	30
3.2.3. Modyfikacje	31
3.2.4. Potencjał korygujący	34
3.3. Testowanie	37
4. Wpływ kąta padania pocisku na rozkłady kątowe.....	41
4.1. Porównanie przebiegu symulacji	45
4.2. Rozkłady kątowe rozpylonych cząstek.....	48
4.3. Mechanizm rozpylania	52
4.4. Rozkłady energetyczne rozpylonych cząsteczek.....	56
5. Rozszerzenie potencjału ci-ReaxFF o tlen (ci-ReaxFF-CHO).....	60
5.1. Wkład oddziaływań elektrostatycznych do energii układu	60
5.2. Rozwinięcie zestawu treningowego	61
5.3. Modyfikacja procedur dopasowania parametrów	62
5.3.1. Gęstość i energia kohezji	62
5.3.2. Nowy program do dopasowania parametrów wiążących	62
5.4. Testowanie nowego potencjału	64

6.	Rozpylanie materiałów przy pomocy masywnych klastrów wody	68
6.1.	Porównanie przebiegu symulacji	70
6.2.	Mechanizmy rozpylania	72
7.	Podsumowanie.....	74
8.	Dodatek I – protokoły symulacyjne.....	79
8.1.	Opracowanie potencjału ci-ReaxFF-CH	79
8.1.1.	Energia aktywacji procesu pyrolizy.....	79
8.1.2.	Symulacje gęstości i ciepła parowania	82
8.1.3.	Obliczenie międzywarstwowej energii kohezji na atom w graficie	83
8.2.	Rozszerzenie potencjału ci-ReaxFF o tlen (ci-ReaxFF-CHO)	83
8.2.1.	Symulacje gęstości i ciepła parowania	83
8.2.2.	Symulacje rozpylania	84
8.3.	Rozpylanie materiałów przy pomocy masywnych klastrów wody	84
9.	Dodatek II – Porównanie opracowanych potencjałów do danych eksperymentalnych.....	85
10.	Bibliografia	101
11.	Dodatkowe osiągnięcia.....	108
11.1.	Artykuły naukowe.....	108
11.2.	Ustne wystąpienia konferencyjne.....	109

1. Przedmowa

Niniejsza rozprawa stanowi ukoronowanie moich czteroletnich badań w zakresie symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej. Jednym z celów, przyświecających mi podczas jej pisania, było przygotowanie pracy łatwej w czytaniu i skupionej na osiągniętych wynikach. Oznacza to pewne zmiany w stosunku do standardowych prac doktorskich o podobnej tematyce.

Po pierwsze, wstęp teoretyczny został ograniczony do niezbędnego minimum. Zakładam, że osoba czytająca niniejszą pracę, posiada elementarną wiedzę na temat dynamiki molekularnej, mechanizmów rozpylenia oraz spektrometrii mas, tak że wystarczające będzie jedynie ogólne zarysowanie powyższych tematów. Pewnym odstępstwem od tego podejścia jest podrozdział poświęcony potencjałowi ReaxFF, gdyż stanowi on centralną część całej pracy. Jednak także w tym przypadku ograniczyłem opis, zgodnie z twierdzeniem Stephena Hawkinga, że każdy wzór zmniejsza liczbę czytelników o połowę []. Wypisanie wszystkich funkcji składających się na potencjał ReaxFF wymagałoby około 10 stron maszynopisu [1] i w żaden sposób nie zmieniłoby wymowy całości rozprawy.

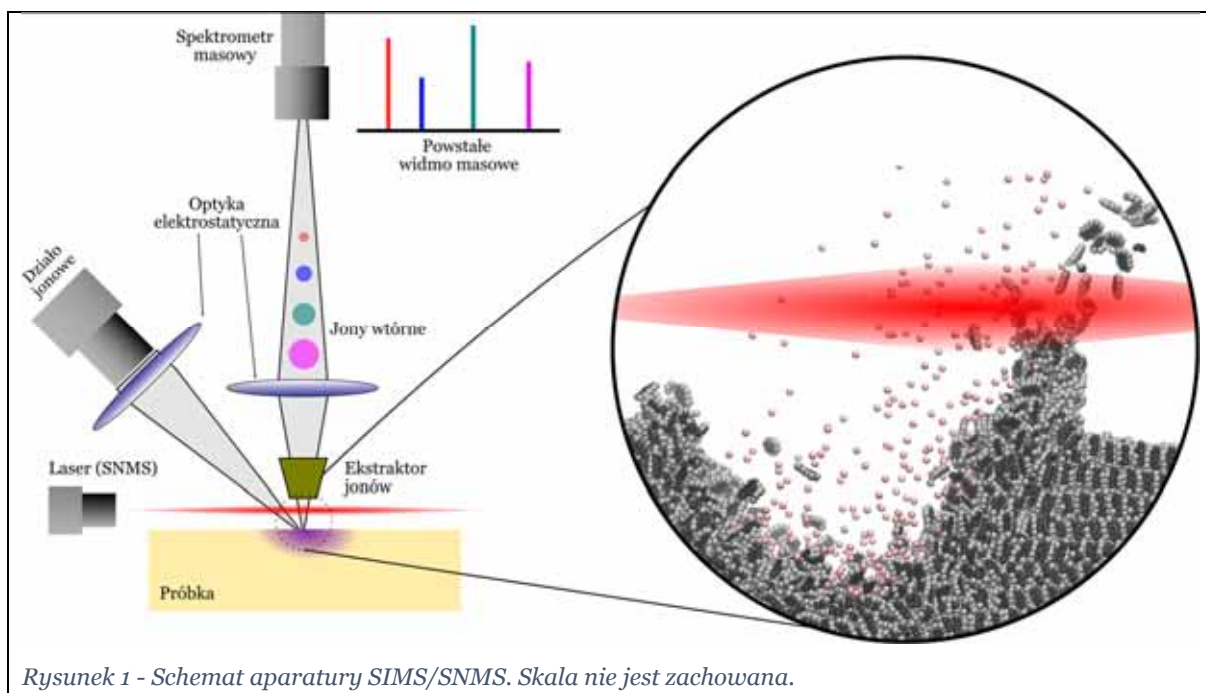
Dodatkowo, w głównej części pracy, postanowiłem rozdzielić rezultaty badań od protokołów symulacyjnych, które znalazły się w Dodatku I. Taki podział ma dwie podstawowe zalety. Osoby zainteresowane głównie wynikami nie rozpraszają się co chwila na podrozdziałach poświęconych temu, jak dokładnie przeprowadzono symulacje. Jednocześnie umieszczenie sposobu przeprowadzania symulacji w jednym miejscu pozwala na ich szybkie znalezienie i odtworzenie. Mam nadzieję, że powyższe zmiany pozytywnie wpłyną na odbiór i użyteczność mojej pracy doktorskiej dla przyszłych pokoleń.

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie potencjału typu ReaxFF przystosowanego do modelowania procesów rozpylania w układach złożonych z atomów węgla, wodoru i tlenu. Jego pierwsza wersja, obejmująca wyłącznie węglowodory, została wykorzystana do wzbogacenia wiedzy wynikającej z badań eksperymentalnych dotyczących zachowania układów organicznych bombardowanych przez duże klastry argonu, ze szczególnym uwzględnieniem kątów emisji i energii kinetycznej rozpylonych cząstek.

Po rozszerzeniu potencjału o tlen pochyliłem się nad jednym z najgorętszych tematów w społeczności SIMS – dużych klastrow wody, które pozwalają na zwiększenie sygnału od emitowanych fragmentów nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu do klastrow argonu o podobnej wielkości! Moim celem było rzucenie nieco światła na możliwy mechanizm odpowiedzialny za wystąpienie tego wzmocnienia.

2. Wprowadzenie

2.1. Spektrometria mas SIMS i SNMS



Wspomniana wyżej metoda SIMS to spektrometria mas jonów wtórnych (z ang. *Secondary Ion Mass Spectrometry*). Powstała ona w latach 60. XX wieku i jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod do chemicznej analizy powierzchni oraz do tworzenia trójwymiarowych map materiałów (tzw. *depth profiling* – profilowanie głębokościowe) [2]. Rysunek 1 przedstawia schematyczny model aparatury SIMS. Działło jonowe wytwarza wiązkę naładowanych elektrycznie pocisków, które, uderzając w powierzchnię, powodują emisję cząstek (tzw. rozpylanie). Można wyróżnić trzy główne rodzaje pocisków:

1. Pojedyncze atomy oraz kilkuatomowe klastry, np. cezju Cs^+ albo złota Au_n^+ [3].
2. Średniej wielkości klastry takie jak C_{60}^+ oraz Ar_n^+ [3].
3. Duże klastry argonu Ar_n^+ czy molekuł takich jak woda $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ albo dwutlenek węgla $(\text{CO}_2)_n^+$, gdzie $n > 1000$ [4].

Pociski, uderzając w powierzchnię, wywołują emisję (rozpylenie) cząstek – pojedynczych atomów, fragmentów oraz całych cząsteczek, a także kompleksów molekularnych o masie większej niż pojedyncza molekula bombardowanego podłoża. Jedynie niewielka część rozpylonego materiału zostaje zjonizowana i może zostać bezpośrednio wykryta, a jej masa zmierzona, przez spektrometr mas, będący integralną częścią

aparatury SIMS. Obecnie zakłada się, że prawdopodobieństwo jonizacji molekuł organicznych wynosi około 0,001 w przypadku pocisków klastrowych [5], co wprowadza ograniczenia na minimalną wielkość pojedynczego piksela/woksela w dwu-/trójwymiarowej mapie chemicznej badanego układu.

Bez względu na typu wykorzystanego pocisku, większość wyemitowanego materiału nie ulega jonizacji. Do jego analizy można wykorzystać metodę spektrometrii mas wtórnych cząstek neutralnych (SNMS, z ang. *Secondary Neutral Mass Spectrometry*), w której cząstki neutralne zostają zjonizowane (tzw. post-jonizacja) już po rozpyleniu. To pozwala na analizę rozpylonych cząstek nieposiadających ładunku elektrycznego powstałego w wyniku uderzenia pocisku. Jedną z najczęściej używanych metod post-jonizacji jest wykorzystanie skupionej wiązki silnego lasera [3], znajdującej się około 1 mm nad bombardowaną powierzchnią (Rysunek 1). Główną zaletą tej metody jest możliwość selekcji jonizowanych fragmentów, dla których intensywność sygnału staje się 30-50 razy większa niż w przypadku metody SIMS [6].

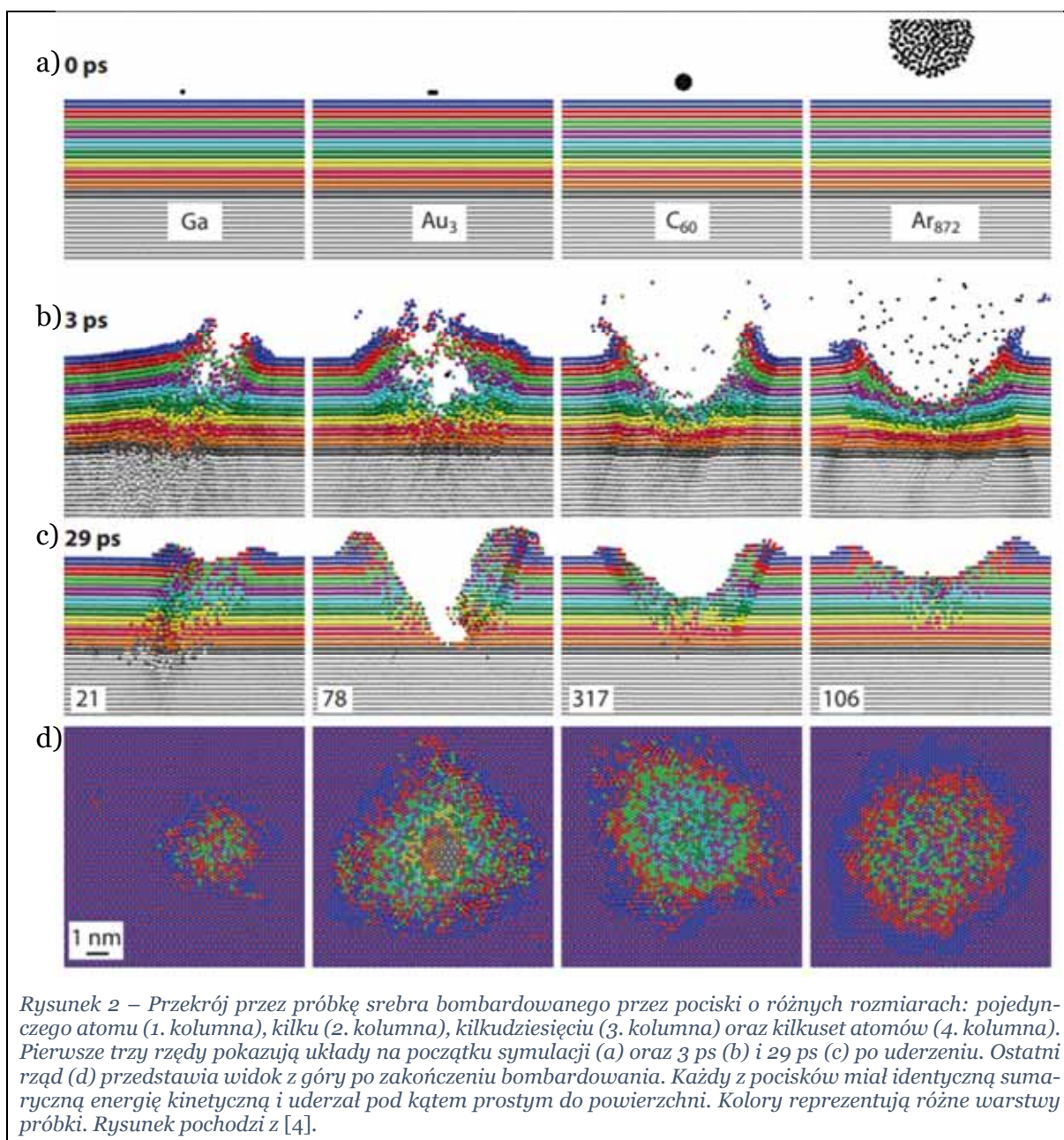
Pomimo tak oczywistej przewagi, metoda SNMS jest znacznie rzadziej wykorzystywana. Wynika to z wyższego kosztu aparatury oraz bardziej skomplikowanej konfiguracji układu eksperymentalnego. Wymaga ona optymalnego ustawienia wiązki lasera, tak, aby jej przykrywanie się z chmurą rozpylanych cząstek było jak największe. Dodatkowo, głównie wykorzystywane są lasery impulsowe, co oznacza, że należy nie tylko odpowiednio ustawić wiązkę laserową, ale również odpowiednio skoordynować pulsy lasera z wiązką rozpylającą, tak żeby jak największa część chmury rozpylonych cząstek przykrywała się z impulsem lasera [7].

Do odpowiedniej konfiguracji układu SNMS przydatna jest więc znajomość nie tylko kierunków rozpylenia cząstek (tzw. rozkłady kątowe), ale również ich energii kinetycznej. Uzyskanie tego typu danych w wyniku eksperymentów jest wysoce skomplikowane. Istnieje zaledwie kilka prac opisujących rozkłady kątowe uzyskane w wyniku bombardowania próbki organicznej przy pomocy wiązki klastrow argonu [7].

2.2. Rozpylanie

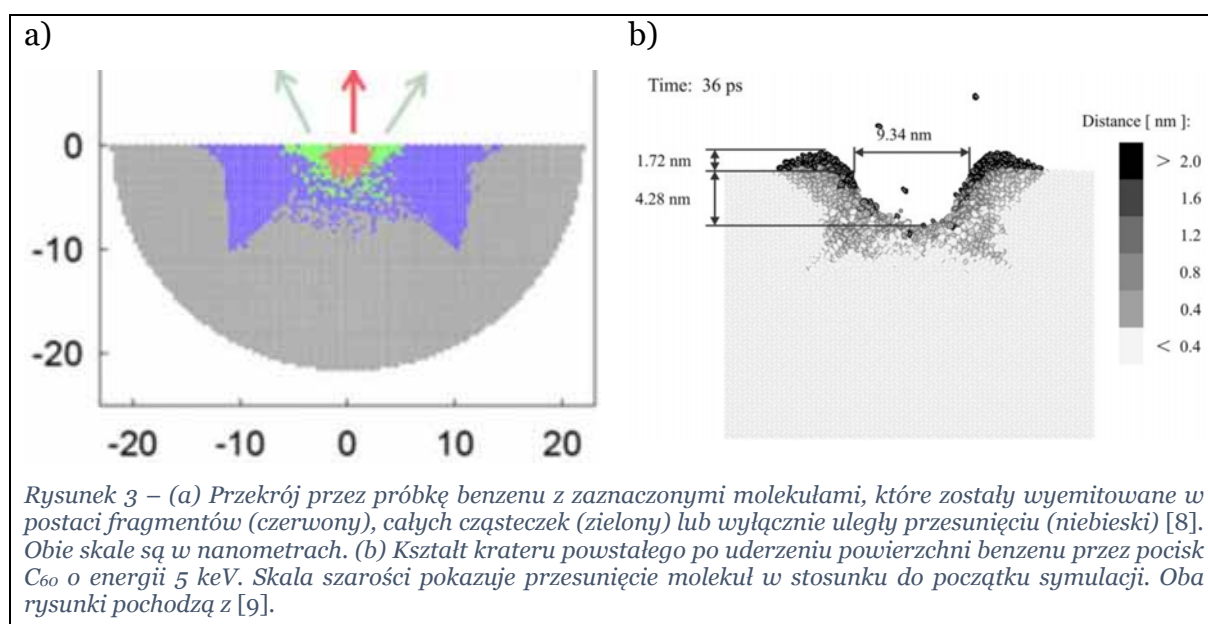
Obie powyższe metody opierają się o zjawisko rozpylania, czyli emisji cząstek z powierzchni materiału w wyniku bombardowania przy pomocy energetycznych pocisków. Jej miarą jest tzw. współczynnik rozpylania (ang. *sputtering yield*), wyznaczający liczbę lub masę cząstek rozpylonych (wyemitowanych) wskutek uderzenia

pojedynczego pocisku. Zazwyczaj współczynnik rozpylania jest wyrażany w jednostkach masy atomowej (w skrócie u (ang. *unit*), amu (ang. *atomic mass unit*) albo Da – od nazwiska Johna Daltona, twórcy atomistycznej teorii budowy materii). Znając gęstość bombardowanego materiału, współczynnik rozpylania można również wyrazić w nanometrach sześciennych (nm^3).



Ze względu na fakt, iż pociski monoatomowe nie są wykorzystywane w niniejszej pracy, ograniczę się wyłącznie do jakościowego opisu rozpylania przy ich pomocy. Dla pocisków klastrowych brak jest modeli analitycznych, które w pełny sposób opisywałyby ich zachowanie. Intuicyjnie można przewidzieć, że skutki bombardowania

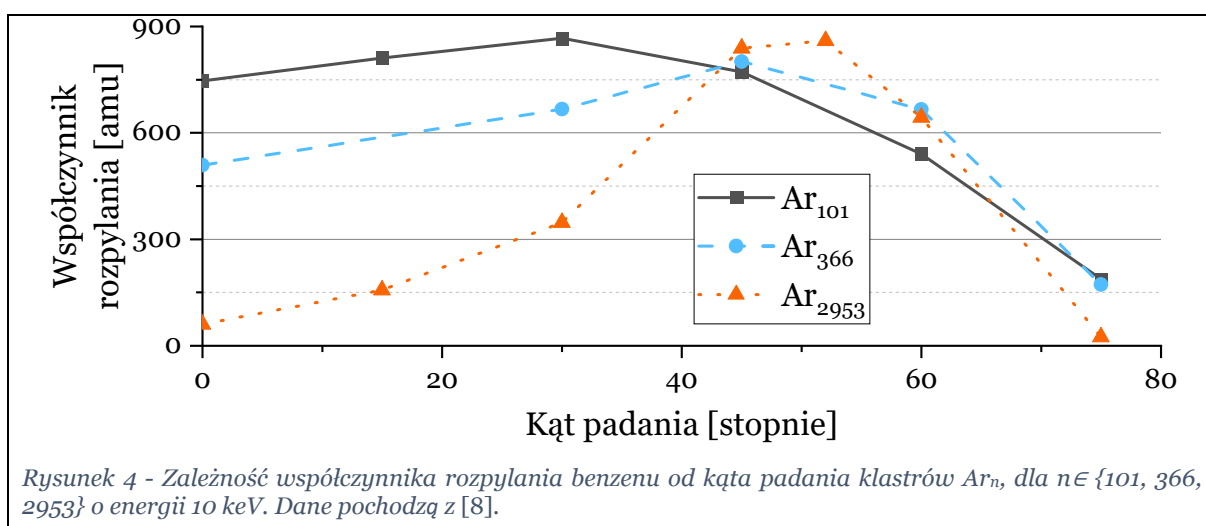
powierzchni przez pocisk (o takiej samej energii kinetycznej) złożony z jednego oraz kilkuset atomów będą odmienne. Rysunek 2 potwierdza te przypuszczenia. Przedstawia on wyniki modelowania komputerowego bombardowania powierzchni srebra przy wykorzystaniu czterech typów pocisków (od lewej do prawej): pojedynczego atomu galu, trzech atomów złota, molekuly fullereny C_{60} oraz klastra Ar_{872} . W przypadku pierwszego z nich pocisk penetruje głęboko we wnętrze metalu, zaburzając po drodze jego strukturę (jest to tzw. mieszanie jonowe), co utrudnia sporządzanie trójwymiarowej mapy próbki. Zwiększanie liczby atomów pocisków powoduje coraz płytszą depozycję energii kinetycznej, co prowadzi do zmniejszenia zarówno głębokości penetracji, jak i uszkodzeń wewnętrznych warstw próbki [3]. Już przy pocisku złożonym z trzech atomów można zaobserwować powstanie krateru o wyniesionych krawędziach (tzw. korona) złożonych z atomów górnych warstw próbki. Bombardowanie przy pomocy większych klastrow powoduje wygładzenie ścian powstałego krateru oraz zmniejszenie jego głębokości.



W przypadku materiałów złożonych z molekul pojawia się dodatkowa komplikacja wynikająca z faktu, że cząsteczki mogą ulegać fragmentacji. W takim wypadku w bombardowanej próbce można wyróżnić cztery strefy. Ilustruje to Rysunek 3a – molekuly znajdujące się daleko od miejsca uderzenia pozostają praktycznie niezaburzone (kolor szary). Im bliżej do miejsca uderzenia, tym bardziej zwiększa się ilość energii kinetycznej przekazanej do cząsteczek w wyniku bombardowania. W drugiej strefie (niebieski) energia ta powoduje przesunięcie molekul (co lepiej przedstawia Rysunek 3b). Gdy energia kinetyczna przekazana do atomów podłoża przewyższa ich energię

kohezji, może dojść do emisji całych molekuł (zielony) lub ich fragmentów (czerwony). Ogólnie rzecz biorąc, zwiększenie liczby atomów w pocisku klastrowym, przy zachowaniu stałej energii kinetycznej, prowadzi do zmniejszenia fragmentacji rozpylonego materiału, ale również powoduje zmniejszenie współczynnika rozpylania. Jednocześnie maleje stopień mieszania jonowego (por. Rysunek 2c), gdyż zmniejsza się głębokość penetracji pocisku [3].

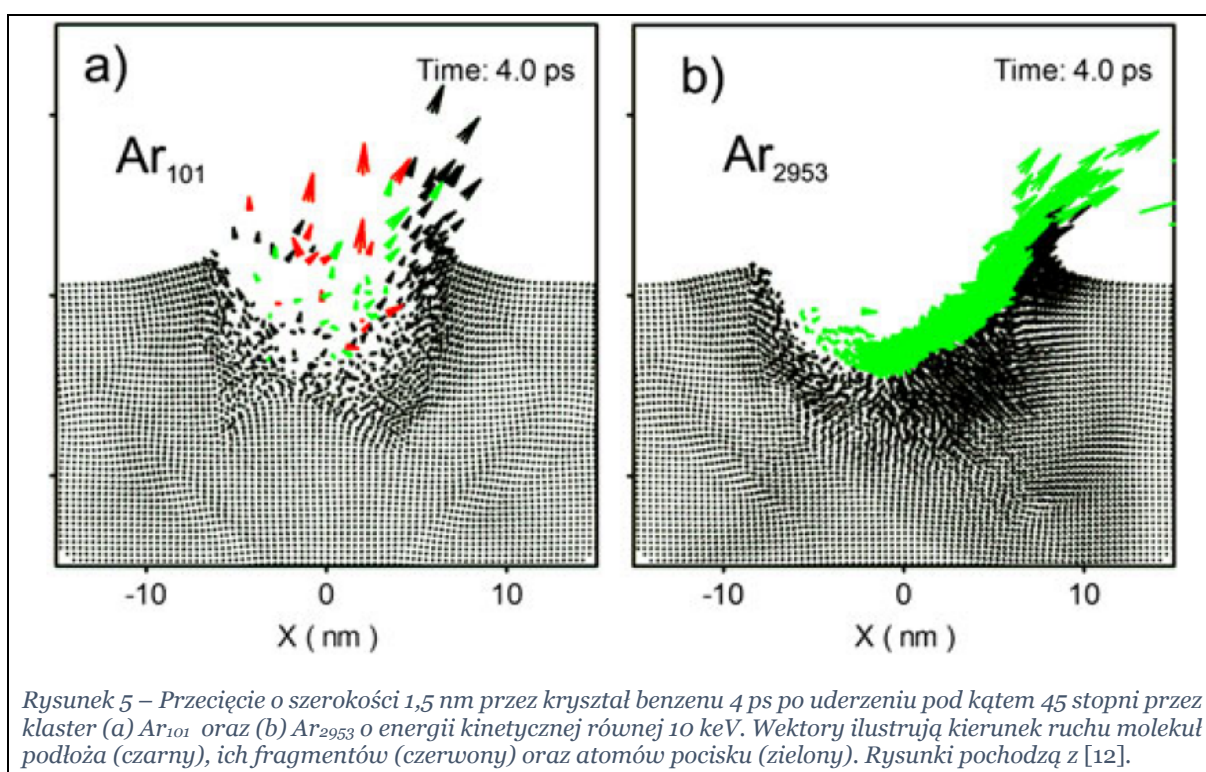
W badaniach eksperymentalnych głównie wykorzystywany kąt nachylenia wiązki jonowej wynosi 45° . Tymczasem, wszystkie powyższe rozważania były prowadzone dla pocisków o kącie padania równym 0° , czyli uderzających wzdłuż normalnej do powierzchni. Co się stanie, gdy ten kąt ulegnie zmianie?



Odpowiedź na to pytanie jest zaskakująco skomplikowana, gdyż zależy od wielkości wykorzystanego klastra (Rysunek 4). Gdy liczba atomów w pocisku jest rzędu stu, współczynnik rozpylania jest praktycznie stały w zakresie kątów padania od 0° do około 40° a następnie spada do zera dla kąta 90° (gdy pocisk nigdy nie uderza w próbkę). Im więcej atomów w klastrze, tym bardziej zmniejsza się współczynnik rozpylania przy bombardowaniu wzdłuż normalnej do powierzchni i lepiej wykształca się jego maksimum.

Takie zachowanie tłumaczy się poprzez dwa mechanizmy. W przypadku bombardowania pod kątami bliskimi normalnej do powierzchni wraz ze wzrostem wielkości klastra rośnie wpływ zjawiska blokowania emisji przez atomy pocisku: W wyniku uderzenia emisja molekuł jest blokowana przez chmurę atomów pocisku, znajdujących się w utworzonym kraterze, co obniża współczynnik rozpylania [10].

Z kolei wzrost współczynnika rozpylania wraz z kątem padania dla dużych klastrów wynika z innego mechanizmu, zwanego „wmywaniem” (ang. *washing out*) atomów [10]. Rysunek 5 przedstawia to zjawisko, które nie występuje dla małych klastrów (a). Jednak w przypadku, gdy liczba atomów pocisku jest znaczna, molekuły podłoża są porywane przez strumień atomów klastra, które „ślizgają” się po powierzchni utworzonego krateru [10]. Dalszy wzrost kąta padania powoduje wzrost znaczenia zjawiska odbicia atomów pocisku od powierzchni, co powoduje spadek współczynnika rozpylania, gdyż maleje ilość energii kinetycznej przenoszonej do bombardowanego materiału [11].

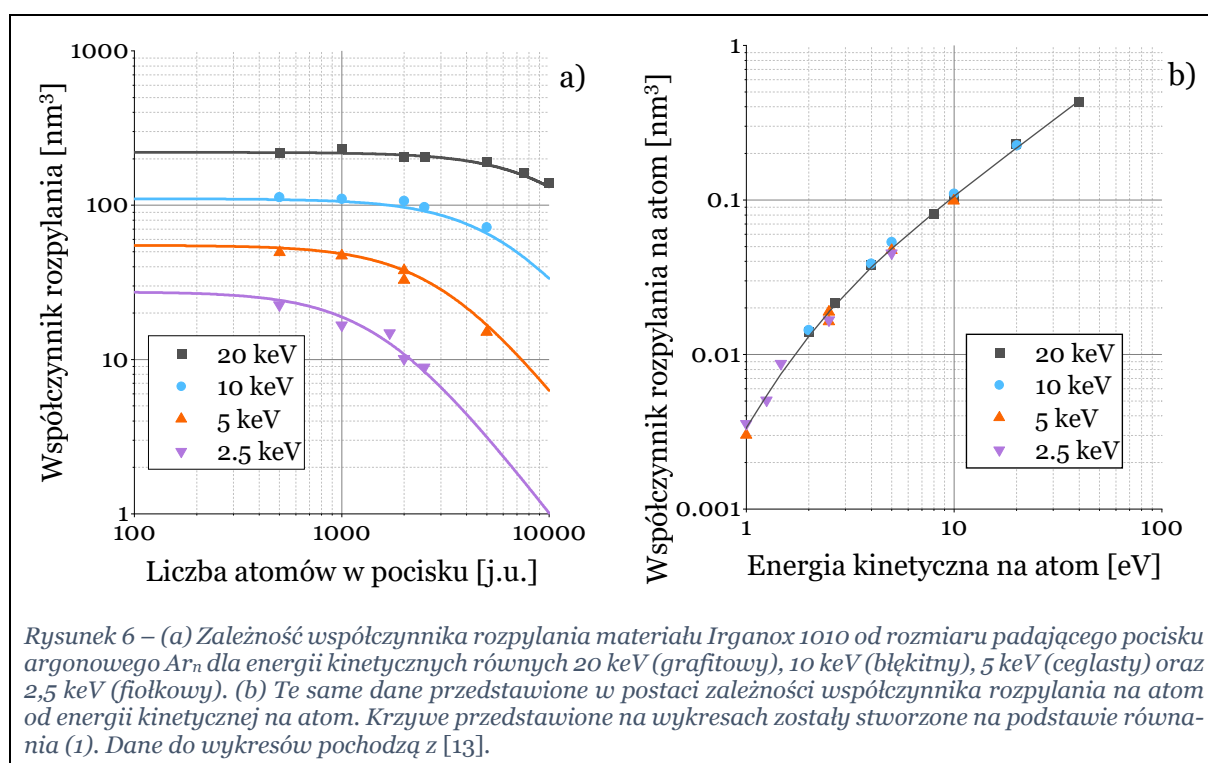


Dla danej pary klaster-materiał, współczynnik rozpylania (Y), przy stałym kącie padania, zależy od dwóch czynników – liczby atomów w pocisku (n) oraz ich łącznej energii kinetycznej (E). Okazuje się, że tę zależność można przedstawić przy pomocy pojedynczej krzywej o wzorze [13]:

$$\frac{Y}{n} = \frac{\left[\frac{E}{n} \cdot \frac{1}{A} \right]^q}{1 + \left[\frac{E}{n} \cdot \frac{1}{A} \right]^{q-1}}, \quad (1)$$

przy czym A oraz q to parametry empiryczne, które nie są bezpośrednio związane z wielkościami fizycznymi. Rysunek 6 pokazuje tę zależność dla eksperymentalnych pomiarów współczynnika rozpylania materiału organicznego Irganox 1010

bombardowanego klastrami argonowymi. Ta molekula będzie jeszcze wielokrotnie wspominana, gdyż jest jedną z najczęściej wykorzystywanych cząsteczek do eksperymentalnych badań podstawowych w zakresie rozpylania. Przedstawione po lewej stronie rysunku (a) cztery indywidualne serie pomiarowe dla poszczególnych energii kinetycznych pocisku niemal idealnie układają się na pojedynczej krzywej (Rysunek 6b). Opracowanie tego równania pozwoliło na łatwe przewidywanie współczynnika rozpylania na podstawie istniejących danych. Niestety, obecność dwóch empirycznych parametrów wymusza posiadanie częściowych danych dla badanego materiału. Obecnie brak jest prostego sposobu pozwalającego na odniesienie wyników otrzymanych dla jednego związku chemicznego do drugiego.



2.3. Symulacje

2.3.1. Dynamika molekularna

Analiza mechanizmów rozpylania opisana w powyższym podrozdziale była możliwa dzięki symulacjom przy użyciu formalizmu dynamiki molekularnej, która jest jedną z odmian modelowania komputerowego. W metodzie tej poszczególne atomy są modelowane jako punkty materialne, których trajektorie wynikają z rozwiązywania układu równań ruchu Newtona:

$$\begin{cases} m_1 \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_1}{\partial t^2} = -\nabla_{r_1} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \\ \vdots \\ m_N \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_N}{\partial t^2} = -\nabla_{r_N} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \end{cases}, \quad (2)$$

gdzie: m_i – masa i -tego atomu, $\vec{r}_i$ – wektor położenia i -tego atomu, V – potencjał międzyatomowy (pole siłowe), który opisuje oddziaływania pomiędzy atomami.

Ze względu na fakt, iż liczba cząstek w symulowanym układzie może być rzędu milionów, niemożliwe jest analityczne rozwiązanie powyższego układu równań. W związku z tym opracowano wiele algorytmów całkowania numerycznego. Niemniej jednak liczba oddziaływań rośnie z kwadratem liczby cząstek w układzie i, nawet wykorzystując całkowanie numeryczne, szybko osiągamy kres możliwości superkomputerów. Dlatego też, w większości symulacji, oddziaływania między cząstkami oblicza się tylko, jeśli dystans między nimi jest mniejszy niż tzw. promień odcięcia (ang. *cutoff*).

W idealnym przypadku periodycznego systemu o jednolitej gęstości, wprowadzenie promienia odcięcia powoduje, że każdy z atomów nie oddziałuje już z wszystkimi innymi cząstkami, ale wyłącznie z ich skończoną liczbą, niezależną od rozmiaru układu. Oznacza to, że liczba oddziaływań skaluje się liniowo z liczbą atomów w układzie, co znacząco przyspiesza obliczenia:

Założmy, że w pewnym układzie jest 1000 atomów i każdy atom w promieniu odcięcia ma 100 innych atomów. Taki system zawiera $1000 \cdot \frac{100}{2} = 50\,000$ oddziaływań (czynniki $\frac{1}{2}$ wynika z zastosowania III zasady dynamiki Newtona). W przypadku niezastosowania promienia odcięcia, należałoby wykonać $1000 \cdot \frac{1000}{2} = 500\,000$ oddziaływań, czyli o rząd wielkości więcej.

Wszystkie symulacje, wykonane na potrzeby tej pracy doktorskiej, zostały przeprowadzone w programie LAMMPS [14], który wykorzystuje prędkościowy algorytm Verleta do rozwiązywania układu równań ruchu Newtona [14]. W tej metodzie oblicza się, o ile przesuną się atomy w krótkim odcinku czasu Δt zwanym **crokiem czasowym** (ang. *timestep*). Jego wartość powinna być przynajmniej pięciokrotnie mniejsza niż okres najszybszych drgań w modelowanym układzie [15]. Cały schemat wygląda następująco (Rysunek 7):

1. Najpierw wyszukuje się atomy (ich prędkość jest zaznaczona czarnym strzałkami), których odległość od siebie jest mniejsza od promienia odcięcia (kropkowane koła). Samotne atomy, zgodnie z pierwszym prawem Newtona, poruszają się ruchem jednostajnym prostoliniowym lub pozostają w spoczynku.
2. Na podstawie położenia atomów oblicza się działającą na nie siłę (czerwone strzałki)
3. Następnie oblicza się prędkość ruchu atomów w połowie kroku czasowego na mocy drugiego prawa Newtona:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v_i(t) + a_i(t) \cdot \frac{1}{2}\Delta t = v_i(t) + \frac{1}{2} \cdot \frac{F_i(t)}{m} \cdot \Delta t. \quad (3)$$

4. Nowa wartość prędkości jest wykorzystywana do wyliczenia położenia atomów na końcu kroku czasowego:

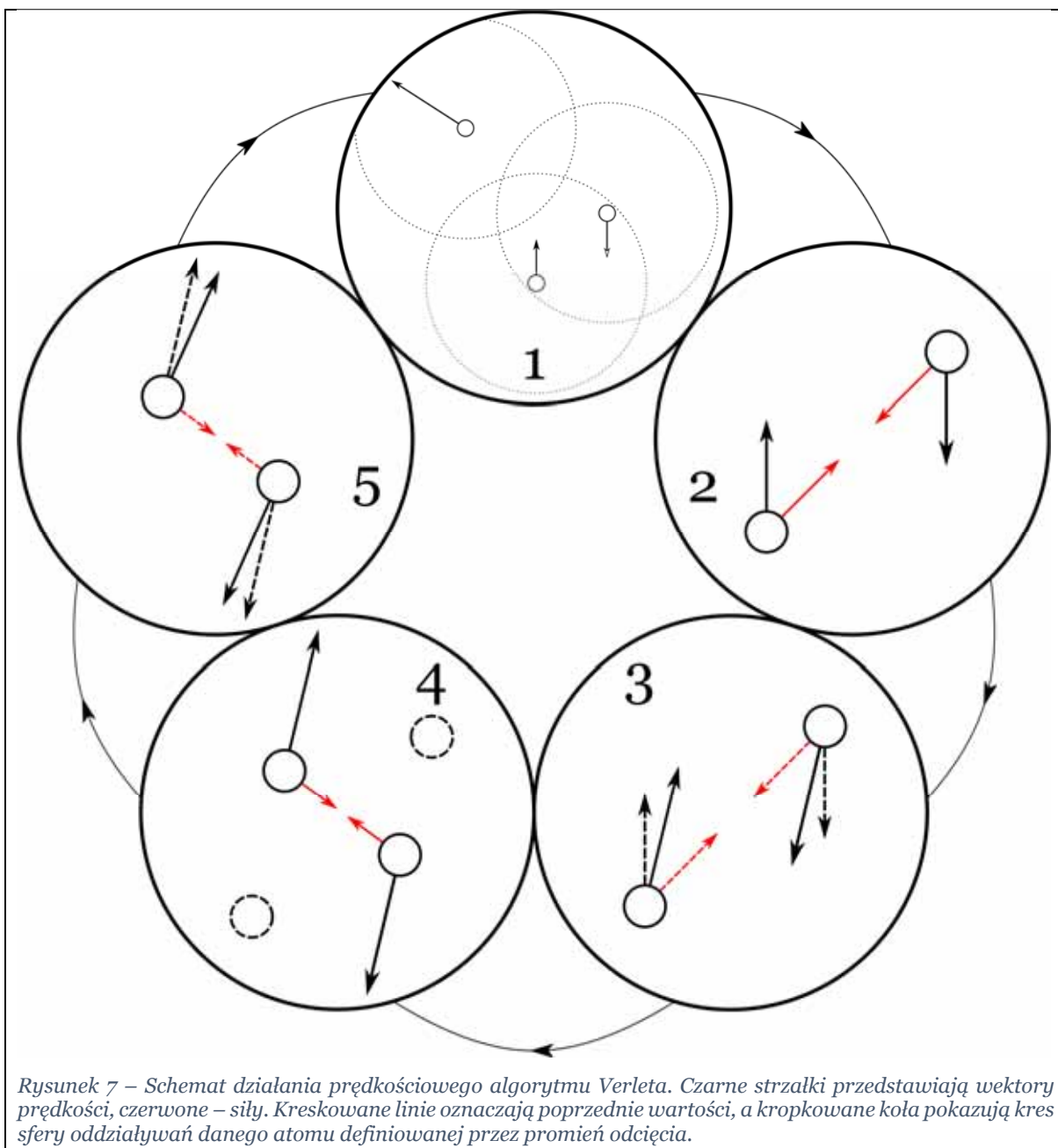
$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \cdot \Delta t = r(t) + v(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot \frac{F_i(t)}{m} \cdot \Delta t^2. \quad (4)$$

W nowych położeniach obliczana jest nowa wartość siły $F(t + \Delta t)$.

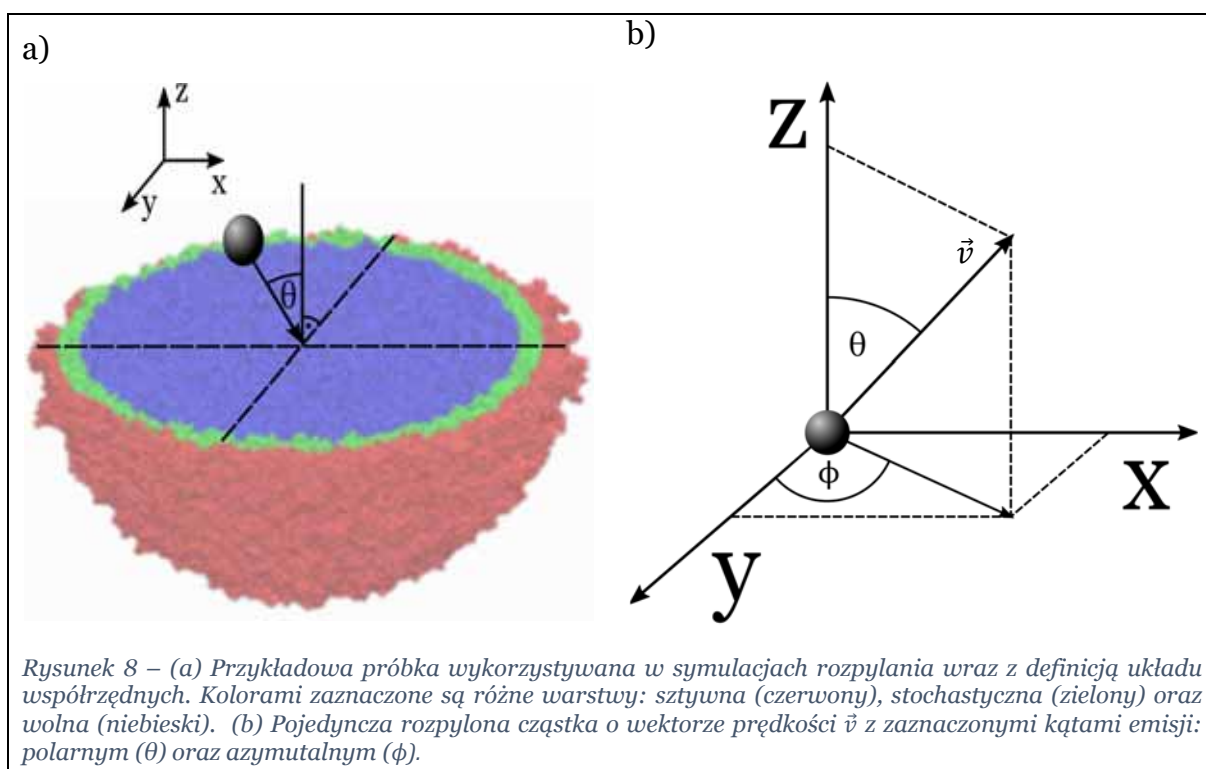
5. Ostatnim krokiem algorytmu jest obliczenie prędkości na końcu kroku czasowego na podstawie nowej wartości siły (a więc i przyspieszenia):

$$v_i(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + a_i(t + \Delta t) \cdot \frac{1}{2}\Delta t = v_i(t) + \frac{F(t) + F(t + \Delta t)}{2m} \cdot \Delta t. \quad (5)$$

Następnie cykl się powtarza.



2.3.2. Ogólny opis symulacji procesu rozpylania



Podczas symulacji procesu rozpylania badany układ jest bombardowany przez energetyczny pocisk o energii rzędu dziesiątek kiloelektronowoltów (keV). Kąt uderzenia jest definiowany względem normalnej do powierzchni, która jest tożsama z **osią z** układu współrzędnych (Rysunek 8a). W przypadku kątów różnych od 0° , boczna składowa wektora prędkości jest równoległa do **osi x**.

W modelowaniu tego procesu wykorzystuje się układy o kształcie półkuli, ponieważ rozchodzące się fale, wywołane przez uderzenie pocisku, mają symetrię kulistą [16]. Rysunek 8a przedstawia typowy system wykorzystywany w modelowaniu rozpylania. Czerwona warstwa to atomy nieruchome, które zapewniają, że próbka nie przesunie się i nie rozpadnie w wyniku uderzenia pocisku. Na atomy w warstwie zielonej, oprócz sił wynikających z oddziaływań międzyatomowych, nałożona jest dodatkowa siła (tzw. siła wiskotyczna) o wartości wprost proporcjonalnej do prędkości danego atomu, ale o przeciwnym zwrocie. Rolą tej warstwy jest wygaszenie wspomnianych wyżej fal mechanicznych, które normalnie rozproszyłyby się w objętości próbki. Ta strefa pozwala na znaczące zmniejszenie rozmiarów modelowanego układu, a co za tym idzie, skrócenie czasu obliczeń. Bez tej warstwy fale odbijałyby się od granicy układu w kierunku powierzchni, co powodowałoby anormalnie zwiększoną emisję cząstek. Na atomy w strefie niebieskiej nie jest wywierana żadna dodatkowa siła.

W wyniku uderzenia następuje emisja cząstek z powierzchni próbki. Tak jak w poprzednim rozdziale przez cząstki rozumiem zarówno pojedyncze rozpylone atomy, jak i fragmenty oraz całe, nienaruszone cząsteczki, jak również kompleksy molekularne rozumiane jako molekuly o masie większej niż wyjściowa cząsteczka podłoża. Kierunek rozpylania jest definiowany przez dwa kąty: polarny θ , definiowany względem osi z oraz azymutalny ϕ – jest to kąt zawarty pomiędzy osią x a rzutem wektora prędkości cząstki na płaszczyznę xy (Rysunek 8b).

Jak wspomniałem w poprzednim podrozdziale wielkość kroku czasowego jest ograniczona przez najszybsze drgania w systemie. W przypadku bombardowania układów organicznych są to zazwyczaj drgania wiązań węgiel – wodór. Dlatego też, aby zmaksymalizować krok czasowy, w większości przeprowadzonych symulacji masa wodoru wynosi 3 amu. Ta zmiana nie ma znaczącego wpływu na procesy rozpylania, a pozwala na znaczące przyspieszenie symulacji [17].

2.4. Potencjały w symulacjach

Najważniejszym elementem, decydującym o zgodności modelu komputerowego z rzeczywistością, jest potencjał międzyatomowy (inaczej **pole siłowe**), opisujący oddziaływania pomiędzy cząstkami w układzie. Ze względu na złożoność symulowanych oddziaływań, pola siłowe można podzielić na dwie główne grupy: potencjały dwu- oraz wielociałowe. W przypadku tych pierwszych, siła oddziaływania pomiędzy parą atomów zależy wyłącznie od odległości pomiędzy nimi. Można tu wyróżnić potencjał Lennarda-Jonesa [18] oraz potencjał Morse’a [19], służące do modelowania oddziaływań dyspersyjnych, potencjał Coulomba (siły elektrostatyczne) [18] oraz potencjały Zieglera-Biersacka-Littmarka (ZBL) oraz Kr-C [20], wykorzystywane do symulacji odpychania atomów w wyniku wysokoenergetycznych zderzeń [21].

W przypadku materiałów związanych kowalencyjnie, siła oddziaływania nie zależy jedynie od odległości między atomami, ale również od ich lokalnego otoczenia chemicznego. Do opisu tego typu układów wykorzystywane są potencjały wielociałowe, modelujące nie tylko wiązania chemiczne, ale również kąty walencyjne i torsyjne (dwuściennie). Przykładem tego typu pola siłowego, służącego do opisu reakcji chemicznych w układach organicznych, jest potencjał AIREBO [22]. Jego stosunkowo prosta formuła posiada niezaprzeczalną zaletę – jest to potencjał stosunkowo szybki. Dodatkowo, poprawny opis oddziaływań dalekozasięgowych oraz realistyczne energie reakcji umożliwiły badanie zachowania się systemów organicznych pod wpływem bombardowania.

[23] Niestety, AIREBO umożliwia jedynie symulację systemów złożonych z atomów węgla i wodoru. Jego rozszerzenie o tlen [24] nigdy nie zostało publicznie udostępnione. Dodatkowo, do poprawnego symulowania blisko-zasięgowych oddziaływań odpychających należy wykorzystać dodatkowy potencjał taki jak wymieniony wcześniej ZBL [25].

2.5. Potencjał ReaxFF

Wzrost mocy obliczeniowej komputerów umożliwił wykorzystanie do badań rozpylania bardziej złożonych pól siłowych, takich jak ReaxFF [26]. Pierwotnie został on opracowany dla molekuł złożonych wyłącznie z węgla i wodoru [26], ale od tego czasu powstało kilkadziesiąt jego parametryzacji dla wielu innych zestawów pierwiastków [27]. Jest on przedstawicielem, podobnie jak AIREBO, tzw. reaktywnych pól siłowych, które umożliwiają tworzenie i zrywanie wiązań chemicznych w trakcie trwania symulacji. Ogólne wyrażenie na energię układu w formalizmie ReaxFF przyjmuje postać [1]:

$$E = E_{\text{wiązań}} + E_{\text{atomu}} + E_{\text{kątowa}} + E_{\text{niewiążąca}} + E_{\text{poprawek}}, \quad (6)$$

gdzie:

$E_{\text{wiązań}}$ – energia wiązań chemicznych pomiędzy atomami,

E_{atomu} – energia związana z nieoptymalną liczbą wiązań (za małą lub za dużą) oraz z wolnymi parami elektronowymi,

$E_{\text{kątowa}}$ – energia związana z kątami walencyjnymi i torsyjnymi,

$E_{\text{niewiążąca}}$ – energia oddziaływań niewiążących: van der Waalsa, Coulomba oraz oddziaływań wodorowych,

E_{poprawek} – człony poprawiające energie układów takich jak alleny oraz systemy z wiązaniami potrójnymi.

Ten podrozdział zawiera krótki opis powyższych członów. Bezpośrednio opisane zostały wyłącznie te funkcje potencjału ReaxFF, które są konieczne potrzebne do zrozumienia jego działania. Szczegółowy opis wszystkich funkcji można znaleźć w [1].

2.5.1. Formalizm rzędu wiązań

Przed przejściem do opisu poszczególnych członów potencjału, należy wspomnieć o podstawowym założeniu potencjału ReaxFF, jakim jest formalizm rzędu wiązań. ReaxFF rozróżnia trzy typy wiązań: σ , π oraz podwójne π ($\pi\pi$), których obecność jest określona w zakresie od 0 do 1. Jak łatwo policzyć, sumaryczny rząd wiązania pomiędzy

dwoma atomami jest nie większy niż 3. Jest on obliczany przy pomocy następującego wzoru:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \sum_{m \in \{\sigma, \pi, \pi\pi\}} \exp \left[p_1^m \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^m} \right)^{p_2^m} \right] \quad (7)$$

gdzie:

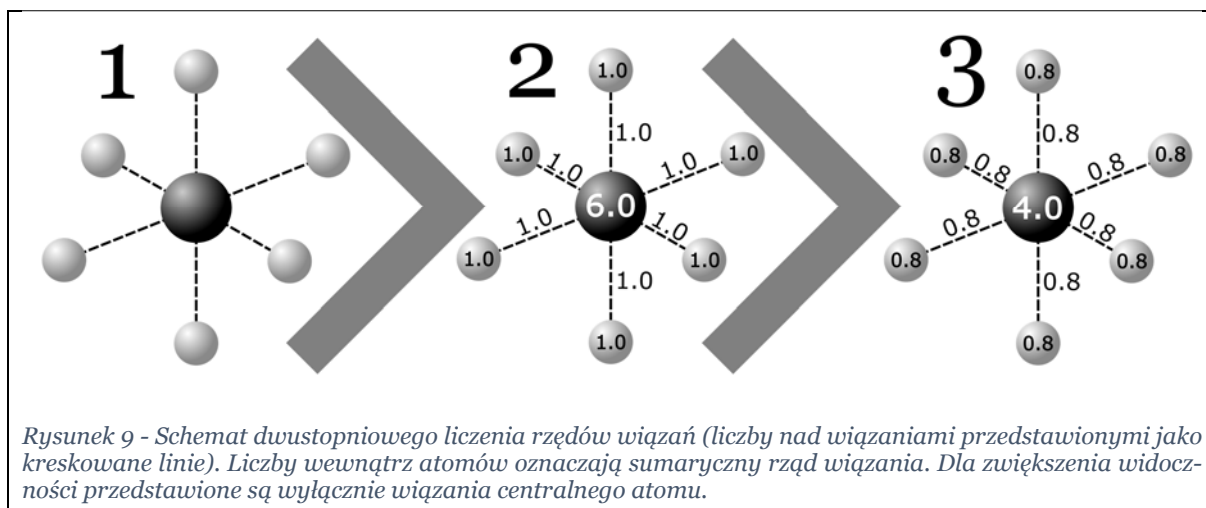
BO_{ij} – sumaryczny rząd wiązania

p_1^m, p_2^m, r_0^m – parametry potencjału dla wiązania typu m , gdzie $m \in \{\sigma, \pi, \pi\pi\}$

r_{ij} – odległość pomiędzy i-tym i j-tym atomem.

Parametry potencjału są definiowane osobno dla każdej kombinacji dwóch pierwiastków, co oznacza 9 unikalnych wartości (zakładając, że oba pierwiastki mogą tworzyć wiązania wielokrotne) na daną parę.

Tak zdefiniowane rzędy wiązań mają jedną podstawową wadę – ich wartość zależy wyłącznie od odległości między atomami, bez wzięcia pod uwagę otoczenia chemicznego danej pary atomów. Aby rozwiązać ten problem, w potencjale ReaxFF wprowadzono dwustopniowe liczenie rzędów wiązań. Przedstawia to Rysunek 9. Dla danej geometrii układu (1) najpierw liczone są rzędy wiązań pomiędzy parami atomów (2). Następnie są one korygowane na podstawie sumarycznego rzędu wiązań atomów oraz ich idealnej liczby (3). Dla przykładu, optymalna suma rzędów wiązań dla atomu węgla wynosi 4, a dla wodoru jest równa 1.



2.5.2. Oddziaływania wiążące

Znając rzędy wiązań pomiędzy parą atomów, można obliczyć energię wiązania przy pomocy poniższego wzoru:

$$E_{ij}^{wiązania} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp\left\{p_3^\sigma \left[1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_4^\sigma}\right]\right\} - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi}, \quad (8)$$

gdzie:

D_e^x – maksymalna energia wiązania typu x, gdzie $x \in (\sigma, \pi, \pi\pi)$,

p_3^σ, p_4^σ – dodatkowe parametry do korekcji energii wiązania typu σ .

Dla dwóch układów – tlenku węgla (II) oraz rodnika C_2 – wprowadzono również osobne człony ($E_{poprawek}$), które były potrzebne, żeby poprawnie przewidzieć energię wiązań w tych cząsteczkach. W przypadku większej liczby atomów, pojawiają się kolejne człony potencjału związane z oddziaływaniami wielociałowymi. Jest to energia związana z kątami walencyjnymi oraz torsyjnymi oraz energia rezonansu pomiędzy atomami, która ma największy wkład, gdy rząd wiązań pomiędzy nimi wynosi 1,5, jak na przykład w benzenie i innych cząsteczkach aromatycznych.

2.5.3. Oddziaływania niewiążące

ReaxFF zawiera również trzy człony opisujące oddziaływania niekowalencyjne: oddziaływania elektrostatyczne, van der Waalsa oraz wodorowe. Ich energia jest równa zeru dla odległości międzyatomowej równej lub większej od promienia odcięcia. Zostało to zrealizowane poprzez mnożenie energii wynikającej z oddziaływania przez wielomian siódmego stopnia. Jest to tzw. funkcja wygaszająca (ang. *taper function*).

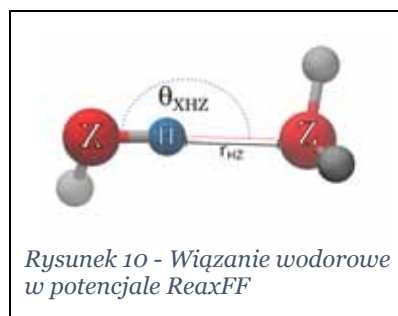
W odróżnieniu od klasycznych pól siłowych, ładunki atomów w standardowym potencjale ReaxFF nie są stałe. Ich wartość jest obliczana w procedurze zwanej uzgadnianiem ładunków (ang. *charge equilibration*). Szerszy opis tego algorytmu można znaleźć w [28]. W skrócie, metoda ta modyfikuje ładunki atomów w taki sposób, żeby zminimalizować globalną wartość energii oddziaływań elektrostatycznych przy jednoczesnym zachowaniu neutralności elektrycznej całego systemu.

Podczas symulacji procesów rozpylania powstaje znaczna liczba fragmentów. Jak wspomniałem w poprzednim rozdziale, jedynie niewielka ich liczba zostaje zjonizowana, więc większość wyemitowanych cząstek pozostaje neutralna elektrycznie. Niestety, wykorzystanie potencjału ReaxFF wraz z procedurą uzgadniania ładunków do symulacji rozpylania prowadzi do utworzenia znacznej liczby cząstek o niezerowym ładunku elektrycznym [25]. Chociaż układ jako całość pozostaje elektrycznie obojętny, to jego poszczególne molekuly (i utworzone w wyniku uderzenia pocisku fragmenty) mają

wyższe wartości ładunków na poszczególnych atomach niż na początku symulacji. Powoduje to wzrost sił kohezji, a co za tym idzie, obniża się współczynnik rozpylania [25].

Ostatnim członem oddziaływań niewiążących są wiązania wodorowe. W praktycznie wszystkich innych potencjałach są one skutkiem oddziaływań elektrostatycznych. Jednak potencjał ReaxFF zawiera oddzielny człon służący do ich modelowania, który nie jest zależny od ładunków elektrycznych:

$$E_{\text{wodorowa}} = -p_{hb1} \cdot [1 - \exp(p_{hb2} \cdot BO_{XH})] \cdot \exp \left[p_{hb3} \left(\frac{r_{hb}^{(0)}}{r_{HZ}} + \frac{r_{HZ}}{r_{hb}^{(0)}} - 2 \right) \right] \cdot \sin^4 \left(\frac{\theta_{XHZ}}{2} \right), \quad (9)$$



gdzie: p_{hb1} , p_{hb2} , p_{hb3} , $r_{hb}^{(0)}$ – parametry oddziaływania, BO_{XH} – rząd wiązania pomiędzy atomem X a atomem wodoru, r_{HZ} , θ_{XHZ} – patrz Rysunek 10. Oddziaływania van der Waalsa są modelowane przy pomocy ekranowanego potencjału Morse’a [26]. Dodatkowo, ReaxFF zawiera oddzielny człon służący do modelowania oddziaływań odpychających związanych z odpychaniem jąder atomowych [1]. W większości parametryzacji nie jest on jednak wykorzystywany.

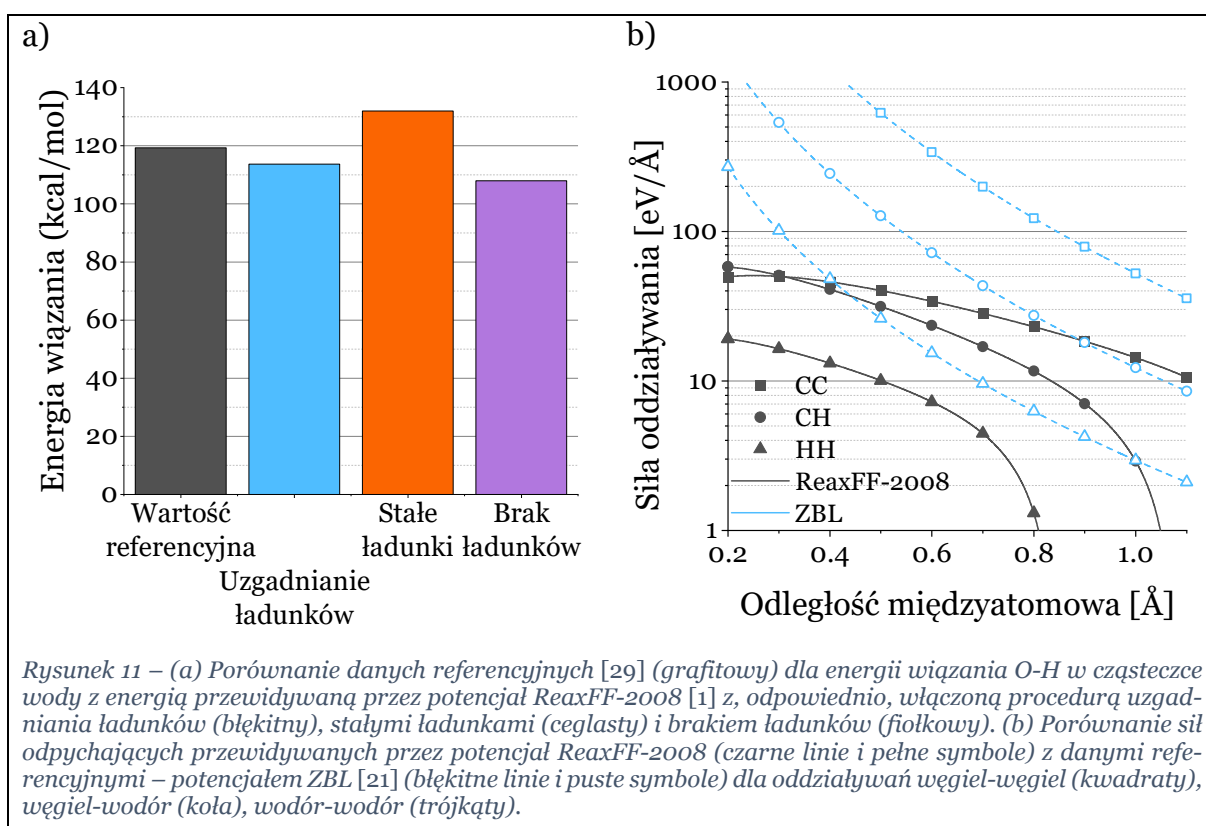
2.5.4. Czas obliczeń

Jedną z głównych wad tego pola siłowego wynika z jego największej zalety – realistycznego modelowania reakcji chemicznych. Jest to możliwe dzięki jego niezwykle skomplikowanej formule matematycznej, która przekłada się jednak na niską wydajność obliczeniową. Dla przykładu, pojedyncza symulacja bombardowania próbki organicznej (oktatetraen) złożonej z ok. 900 tysięcy atomów przez pocisk C_{60} o energii 15 keV trwała około 16 dni przy zastosowaniu 49 wątków obliczeniowych [25].

3. Opracowanie potencjału ci-ReaxFF-CH

3.1. Idea

Niemniej jednak ReaxFF ma pewną nieocenioną zaletę – można go stosunkowo łatwo rozszerzyć o kolejne pierwiastki, co zaowocowało dziesiątkami parametryzacji dla różnorodnych zestawów pierwiastków. Ten fakt oraz chęć rozwiązania problemu uzgadniania ładunków doprowadziły do powstania potencjału ReaxFF z ładunkami niejawnymi (ci-ReaxFF – ang. *charge-implicit ReaxFF*). Główny pomysł pochodzi od obserwacji, że oddziaływania kulombowskie, wbrew oczekiwaniom, nie mają dużego wkładu do energii wiązań chemicznych w przypadku potencjału ReaxFF.



Rysunek 11a potwierdza tę tezę na przykładzie energii wiązania O-H w cząsteczce wody. Ta molekula została wybrana ze względu na jej wysoką polarność – wpływ oddziaływań elektrostatycznych na energię wiązania powinien być więc znaczny. Dla symulacji, energia wiązania jest rozumiana jako różnica energii potencjalnej układu zdysocjowanego oraz układu znajdującego się w minimum energetycznym.

W przypadku włączonej procedury uzgadniania ładunków (błękitna kolumna) wynik jest bardzo bliski wartości referencyjnej (grafitowa kolumna). Pozostawienie ładunków takich jak w molekuale po procedurze minimalizacji energii, tj., wyłączenie

procedury uzgadniania ładunków po tym momencie, powoduje znaczny wzrost energii wiązania (ceglasta kolumna). Najciekawszy jest przypadek całkowitego braku ładunków, a więc i braku oddziaływań kulombowskich – w tym wypadku różnica względem układu z włączonym uzgadnianiem ładunków wynosi zaledwie 5%. Dane na rysunku pochodzą z symulacji przeprowadzonych przy użyciu jednej z najczęściej wykorzystywanych parametryzacji pola siłowego ReaxFF, zwanej dalej **ReaxFF-2008** [1].

Tu rodzi się pytanie: Skoro oddziaływania elektrostatyczne mają tak niewielki wkład do energii wiązań chemicznych, to **czy możliwe jest całkowite zrezygnowanie z ładunków?** Odpowiedź oczywiście jest twierdząca – wystarczy nie aktywować procedury uzgadniania ładunków a je same wyzerować. Taka modyfikacja spowoduje jednak obniżenie zgodności z danymi referencyjnymi. Aby temu zapobiec postanowiłem zmodyfikować parametry pola siłowego ReaxFF-2008 w taki sposób, żeby **inne człony potencjału zastąpiły wkład energetyczny oddziaływań kulombowskich**.

Celem niniejszej pracy było więc stworzenie nowej parametryzacji, o podobnej zgodności z danymi referencyjnymi jak potencjał ReaxFF-2008, ale pozbawionej jawnych oddziaływań elektrostatycznych. Taki krok pozwoliłby na rezygnację z problematycznego algorytmu uzgadniania ładunku i jednocześnie przyspieszył obliczenia, gdyż ta procedura zabiera około 30% całkowitego czasu obliczeń. Ze względu na fakt, że głównym zastosowaniem nowej parametryzacji miały być symulacje procesów rozpylania, konieczne są również realistyczne oddziaływania odpychające. Potencjał ReaxFF-2008 praktycznie ich nie posiada (Rysunek 11b), więc dodatkowym celem było rozwiązanie tego problemu.

Każda podróż zaczyna się od pierwszego kroku, dlatego też najpierw postanowiłem stworzyć potencjał dla oddziaływań w układach złożonych wyłącznie z atomów węgla (C) oraz wodoru (H), stąd wynika pełny skrót – ci-ReaxFF-CH. Takie założenie pozwoliło na szybsze stworzenie nowej parametryzacji (ze względu na mniejszą liczbę parametrów i danych referencyjnych) oraz zignorowanie wyzwań związanych z zastąpieniem energii kulombowskiej w oddziaływaniach międzycząsteczkowych (inaczej intermolekularnych), które pojawią się w momencie dodania tlenu (O).

3.2. Procedura dopasowania parametrów

3.2.1. Algorytm dopasowania

Istnieje wiele algorytmów pozwalających na dopasowanie parametrów potencjału. W swojej pracy wykorzystałem metodę sekwencyjnego dopasowania pojedynczych parametrów dostępną w szeregowej wersji oryginalnej implementacji potencjału ReaxFF [26]. Wymaga ona użycia tzw. funkcji błędu, pozwalającej na ocenienie zgodności przewidywań potencjału z danymi referencyjnymi. Wzór wykorzystywanej funkcji jest następujący [30]:

$$F_{err} = \sum_{i=0}^N \left(\frac{x_i - X_i}{w_i} \right)^2, \quad (10)$$

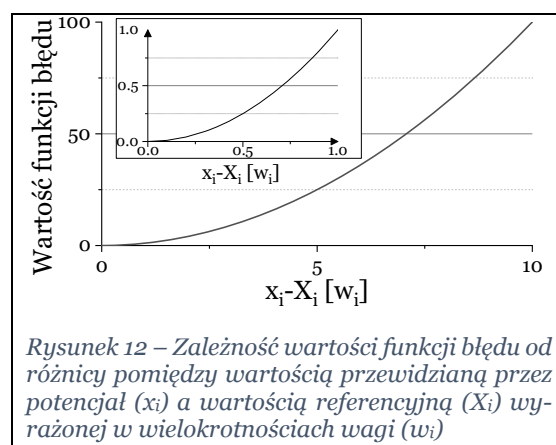
gdzie:

x_i – wartość przewidywana przez potencjał,

X_i – wartość referencyjna,

w_i – waga danego punktu,

N – liczba wpisów w zestawie treningowym.

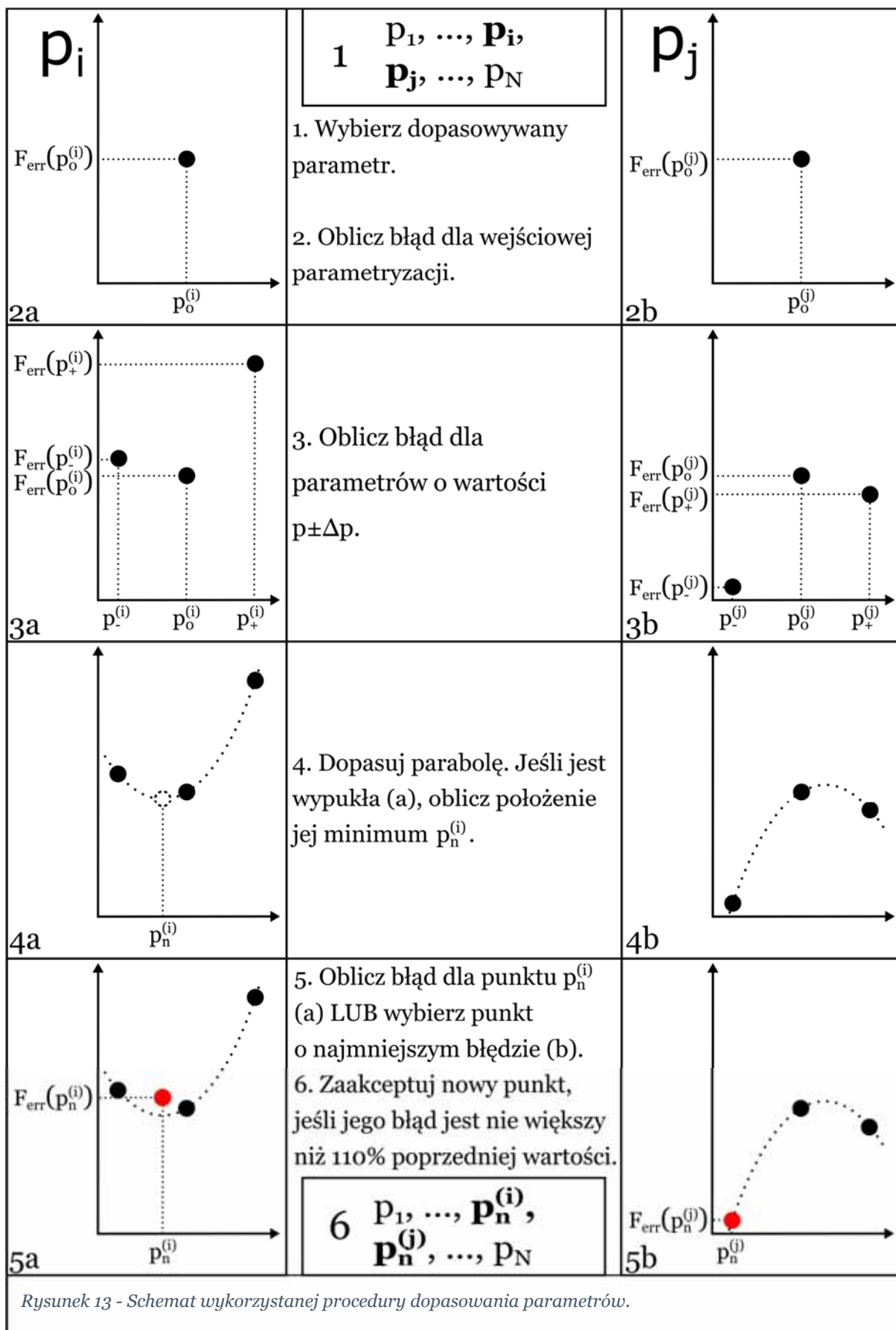


Rysunek 12 – Zależność wartości funkcji błędu od różnicy pomiędzy wartością przewidzianą przez potencjał (x_i) a wartością referencyjną (X_i) wyrażonej w wielokrotnościach wagi (w_i)

Tak zdefiniowana waga stanowi *de facto* żądany poziom zgodności z danymi referencyjnymi. Wynika to z faktu, że wartość funkcji błędu (lub w skrócie błędu) jest pomijalnie mała (poniżej 1), gdy różnica pomiędzy wartością przewidzianą przez potencjał a wartością referencyjną jest mniejsza niż waga (Rysunek 12 – wewnętrzny wykres). Błąd jest zależny od kwadratu tej różnicy, więc rośnie gwałtownie wraz z jej zwiększaniem (duży wykres). Przy każdym obliczaniu błędu, struktury układów, wchodzących w skład zestawu treningowego, są poddawane procedurze minimalizacji energii metodą sprzężonych gradientów [26].

Posiadając tak zdefiniowaną metrykę, można przejść do procedury dopasowania, którą przedstawia Rysunek 13. Polega ona na obliczeniu funkcji błędu dla trzech wartości danego parametru, a następnie dopasowania do nich paraboli, która może być albo wypukła (Rysunek 13a), albo wklęsła (Rysunek 13b). W pierwszym przypadku nowa wartość parametru jest wyznaczana przez minimum paraboli. Dla nowej wartości należy ponownie obliczyć funkcję błędu. Jeśli jej wartość nie wzrosła o więcej niż 10%, to nowy parametr jest akceptowany. W przeciwnym wypadku, tak samo jak w przypadku wklęsłej paraboli, z trzech obliczonych błędów wybiera się ten najniższy. Ta

procedura powtarza się aż wartość funkcji błędu przestaje spadać. Pomimo swojej prostoty, ten algorytm został z sukcesami wykorzystany w wielu publikacjach opisujących nowe parametryzacje potencjału ReaxFF [27].



Rysunek 13 - Schemat wykorzystanej procedury dopasowania parametrów.

3.2.2. Zestaw treningowy

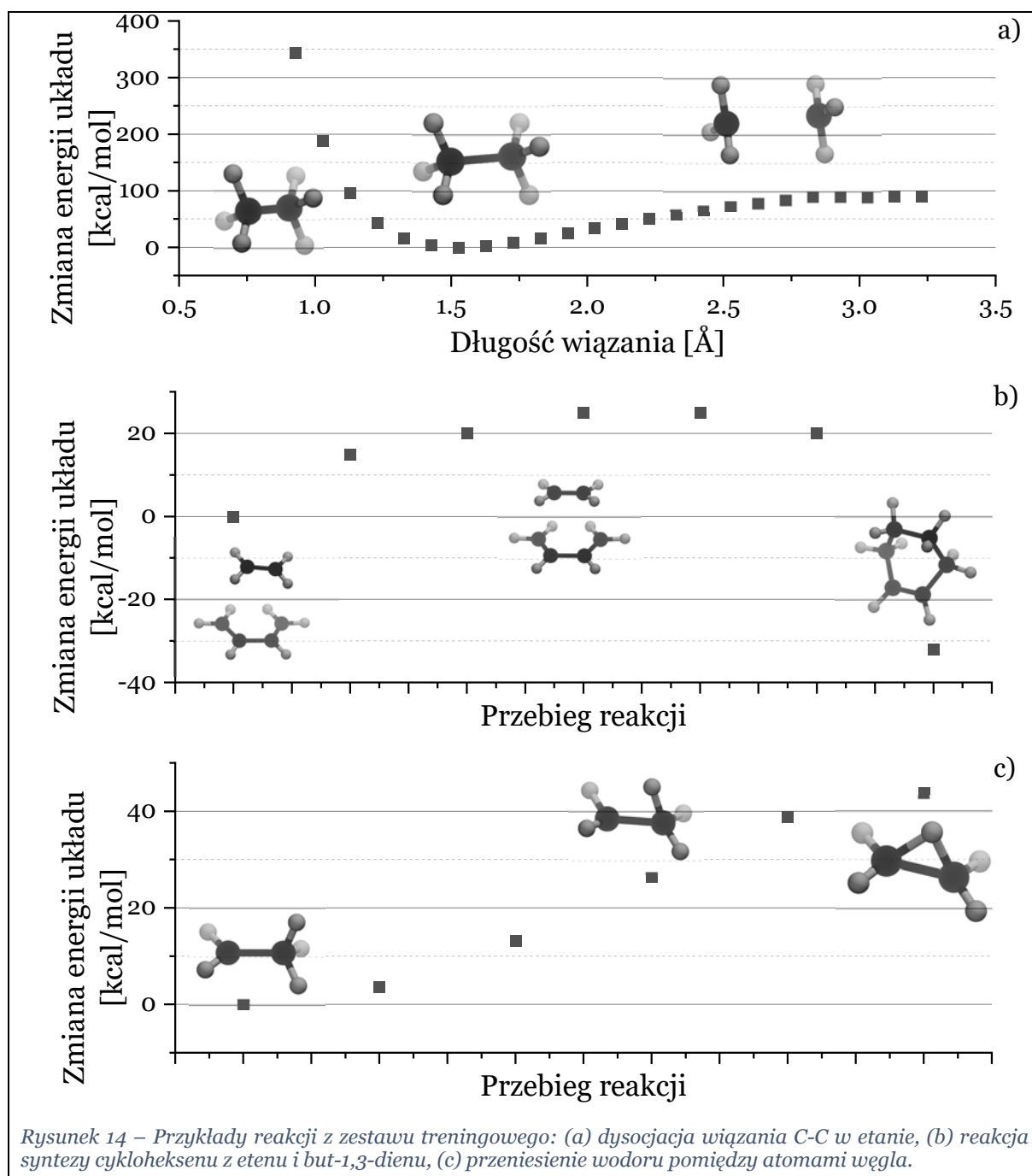
W celu wprowadzenia energii wynikających z oddziaływań elektrostatycznych do innych członów potencjału należało zmodyfikować parametry tych członów. Aby to zrobić potrzebne są dane referencyjne zwane również zestawem treningowym (ang. *training set*). Jest to zbiór geometrii molekuł oraz wartości energii reakcji chemicznych uzyskanych przy pomocy bardziej dokładnych obliczeń kwantowo-mechanicznych lub metod eksperymentalnych. Tworzenie od zera tego typu danych wymagałoby miesięcy, jeśli nie lat, obliczeń, dlatego też wykorzystałem część istniejącego zestawu treningowego, użytego do opracowania potencjału Reax-2008 [1]. Dane referencyjne można podzielić na dwie główne grupy:

3.2.1.1. Geometrie układów

Pierwsza część zestawu treningowego to równowagowe długości wiązań oraz kątów walencyjnych. Przykładami tego typu wartości są długość wiązania C-C w etanie oraz kąt zawarty między trzema sąsiadującymi atomami węgla w benzenie. Tego typu dane referencyjne są potrzebne, gdyż podczas procedury dopasowania parametrów struktury ulegają procesowi minimalizacji energii. Oznacza to, że geometria cząsteczek może się zmienić – ta część zestawu treningowego ma za zadanie utrzymać wysoką zgodność pomiędzy danymi referencyjnymi a geometriami molekuł przewidywanymi przez potencjał.

3.2.1.2. Różnice energetyczne

Ta grupa danych referencyjnych stanowi zdecydowaną większość zestawu treningowego. Absolutna wartość energii potencjalnej w przypadku klasycznych potencjałów nie niesie żadnej informacji – ważne są wyłącznie różnice w energii pomiędzy układami. W większości przypadków wartością odniesienia jest energia układu znajdującego się w minimum energetycznym albo w stanie zdysocjowanym. Rysunek 14 zawiera przykłady poszczególnych typów danych referencyjnych w tej grupie, takie jak przebiegi reakcji: dysocjacji wiązania chemicznego (a), syntezy molekuł z mniejszych cząsteczek (b) czy transferu atomu wodoru (c). Każdy punkt oznacza oddzielną strukturę o zadanej długości pewnego wiązania lub wiązań.

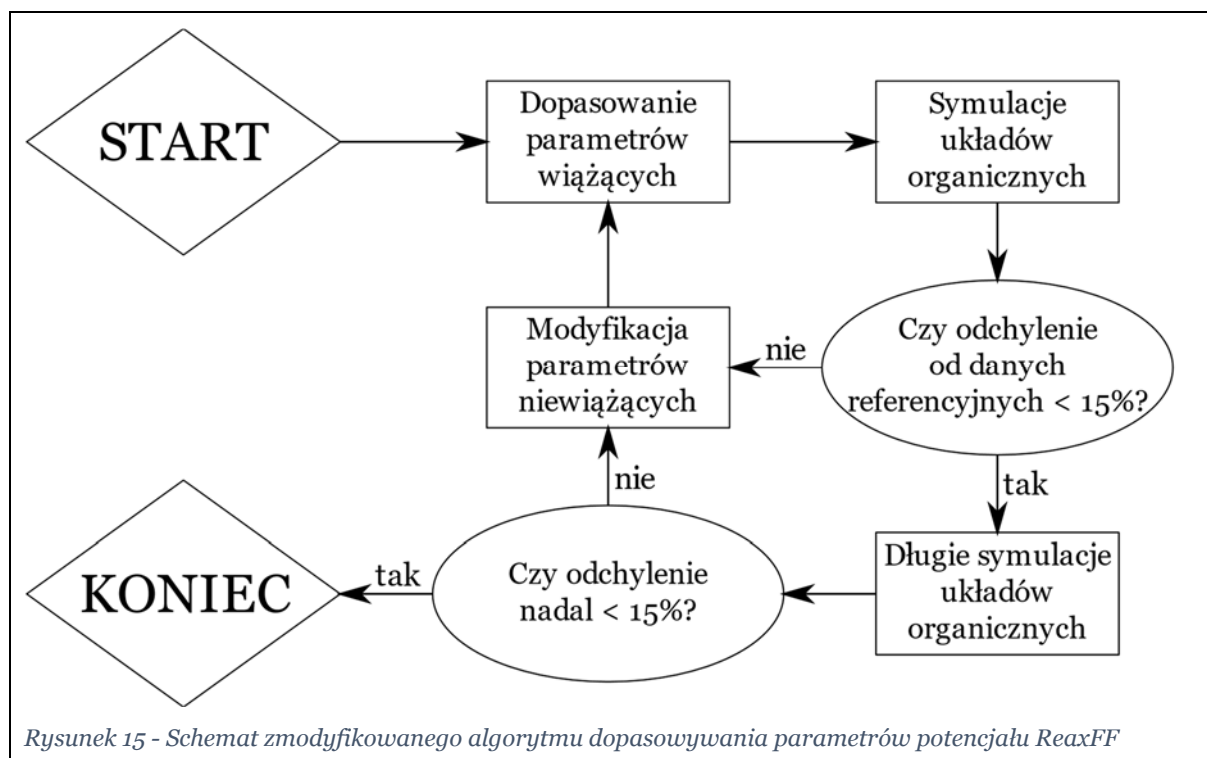


3.2.3. Modyfikacje

Brak jawnych oddziaływań elektrostatycznych pozwolił na skrócenie promienia odcięcia dla oddziaływań niewiążących. Nową wartość ustaliłem na podstawie następującej procedury, w której wykorzystałem standardowy potencjał ReaxFF. Najpierw przygotowałem układ złożony z 63 molekuł beta-karotenu, który był następnie symulowany przez 83 ps w temperaturze 300K i ciśnieniu 1 atm, które były kontrolowane przez, odpowiednio, termostat i barostat Nosé-Hoovera. Po zakończeniu symulacji wyłączyłem oddziaływania dla atomów, których były od siebie oddalone o więcej niż 7 Å.

Okazało się, że energia oddziaływań van der Waalsa zmieniła się w niewielkim stopniu – o 1% dla atomów węgla i 0,2% dla wodoru. Z drugiej strony skrócenie promienia odcięcia powoduje wzrost wydajności obliczeniowej ze względu na mniejszą liczbę oddziaływań. Dlatego też zdecydowałem się na skrócenie promienia odcięcia dla oddziaływań van der Waalsa w potencjale ci-ReaxFF-CH do 7 Å.

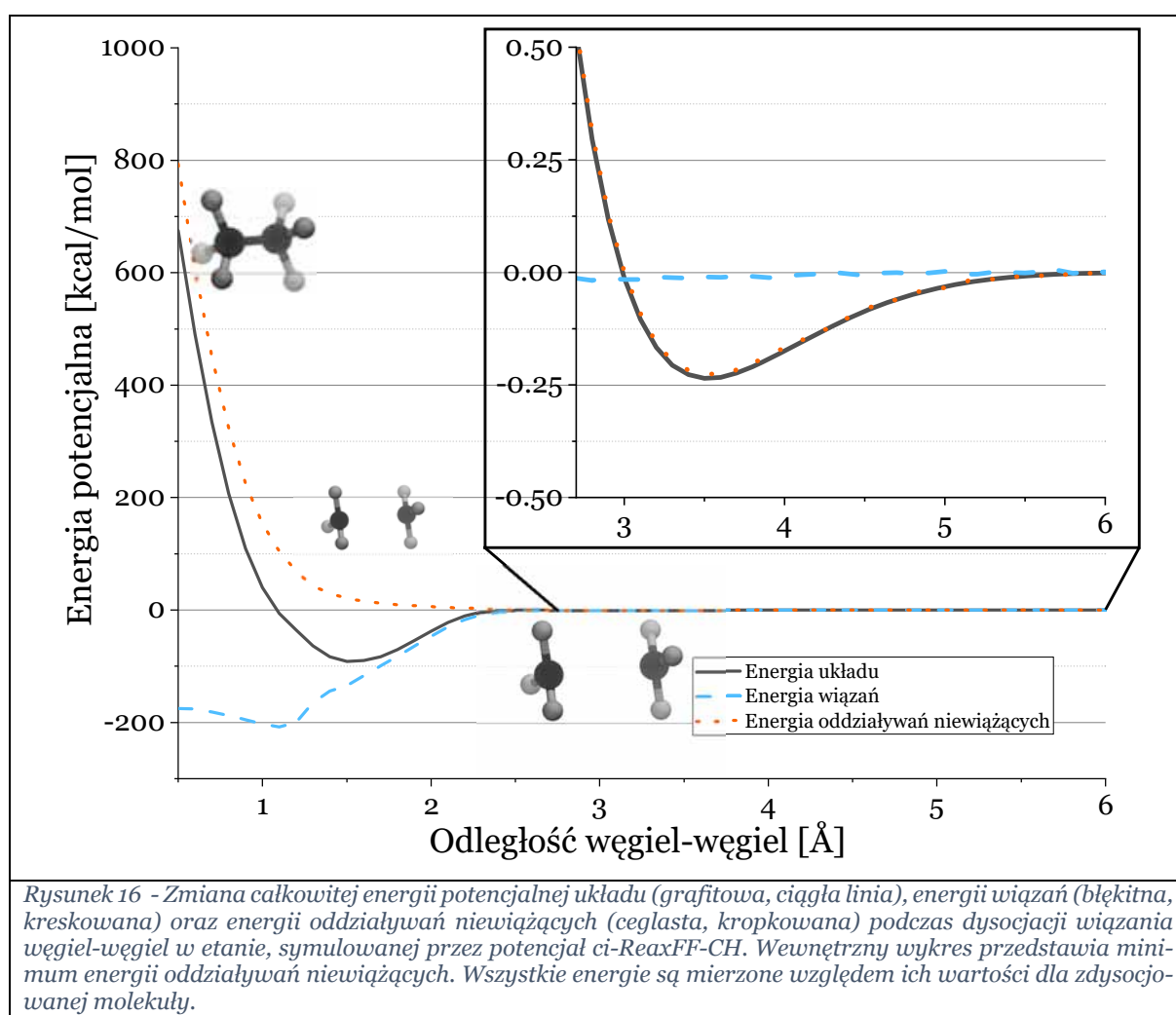
Głównym zastosowaniem nowego potencjału miały być symulacje procesu rozpylania. Dlatego ważne jest, żeby nowa parametryzacja poprawnie modelowała nie tylko gęstości materiałów, ale również ich energie kohezji, które mają znaczący wpływ na wartość współczynnika rozpylania [31]. Tego typu wielkości nie były wykorzystywane dotychczas do tworzenia parametryzacji potencjału ReaxFF. Aby je uwzględnić, wprowadziłem zmiany do algorytmu dopasowywania parametrów. Rysunek 15 przedstawia jego rozszerzoną wersję.



Ogólny schemat dopasowania parametrów wyglądał następująco. Najpierw dopasowywane były parametry wiążące, tzn. te parametry, które odpowiadają za wiązania chemiczne oraz kąty walencyjne i torsyjne pomiędzy atomami. Następnie przeprowadzałem symulacje gęstości oraz ciepła parowania układów organicznych. Jeśli odchylenie od wartości eksperymentalnych było poniżej 15%, ponawiałem symulacje z wydłużonym czasem trwania. Szczegóły tych procedur znajdują się w Podrozdziale 8.1.2. W przypadku, gdy odchylenie nadal było poniżej 15%, proces dopasowania kończył się.

Jeśli odchylenie było większe od 15% modyfikowałem wartości parametrów niewiążących, aby uzyskać tę zgodność. Następnie powtarzałem dopasowanie parametrów wiążących i ponawiałem symulacje gęstości i ciepła parowania. Ten krok jest wymagany, gdyż parametry wiążące i niewiążące są ze sobą nierozzerwalnie związane. Zmiana tych drugich powoduje modyfikację energii reakcji chemicznych oraz geometrii cząsteczek, gdyż zmienia się kształt potencjału Morse'a, który odpowiada za oddziaływania typu van der Waalsa, zaś jego odpychająca część wykorzystywana jest również w energii wiązań (Rysunek 16). **Nawet niewielka zmiana głębokości albo położenia minimum oddziaływania niewiążącego powoduje duże zmiany w energii wiązań.**

Jeśli średnie odchylenie gęstości i ciepła parowania modelowanych układów od ich wartości eksperymentalne było nadal poniżej 15%, dopasowanie było przerywane. W innym wypadku parametry niewiążące były ponownie modyfikowane i cykl powtarzał się od nowa.



Jako wartości referencyjne wykorzystałem gęstości etanu, benzenu, cykloheksanu, beta-karotenu, polietylenu i polistyrenu, ciepła parowania trzech pierwszych substancji, a także odległość międzywarstwową i warstwową energię kohezji na atom w graficie. Rozszerzenie zestawu treningowego pozwoliło na uzyskanie zdecydowanie lepszych przewidywanych gęstości oraz energii kohezji powyższych materiałów w porównaniu do wartości przewidywanych przez potencjał ReaxFF-2008 (Tabela 1). Średnie odchylenie od wartości eksperymentalnych dla potencjału ci-ReaxFF wyniosło 12%. Dla potencjału ReaxFF-2008 było to 24%.

Tabela 1 - Wartości wykorzystane do dopasowania parametrów niewiążących oraz wartości przewidywane przez potencjał ReaxFF-2008 oraz ci-ReaxFF

Układ	Gęstość [g/cm ³]		
	Wartość eksperymentalna	ReaxFF-2008	ci-ReaxFF-CH
Etan	0,55	0,72	0,71
Benzen	0,88	1,19	0,93
Cykloheksan	0,77	0,86	0,88
β-karoten	1,00	1,06	1,06
Polietylen	0,92-0,97	0,94	1,07
Polistyren	1,04-1,06	1,27	1,19
Grafit	Odległość międzywarstwową [Å]		
	3,35	3,19	3,36
Układ	Ciepło parowania [kcal/mol]		
	Wartość eksperymentalna	ReaxFF-2008	ci-ReaxFF-CH
Etan	3,51	5,38	4,08
Benzen	7,89	12,87	6,30
Cykloheksan	7,89	9,07	7,93
Grafit	Energia międzywarstwową na atom [kcal/mol]		
	1,43	1,77	1,60

3.2.4. Potencjał korygujący

Ważnym elementem przy modelowaniu procesu rozpylania są poprawne oddziaływania odpychające na niewielkich odległościach (rzędu dziesiątych części angstrema). W przypadku potencjału Reax-2008 bariery odpychające są bardzo niskie. To prowadzi do takich niefizycznych efektów jak zbliżanie się atomów do siebie na odległości rzędu setnych części angstrema. Co więcej, w przypadku tego potencjału energia kinetyczna rzędu 70 eV wystarczy do centralnego przeniknięcia się dwóch atomów węgla. Taka bariera odpychająca wystarcza do symulacji procesów spalania (dla których ta parametryzacja została stworzona), ale nie jest ona wystarczająca w przypadku modelowania rozpylania.

Oczywistym jest więc, że zestaw treningowy tego potencjału był nieadekwatny do symulacji zderzeń o energii kinetycznej rzędu tysięcy elektronowoltów. Z tego powodu

dołączyłem do zestawu treningowego energie barier odpychających dla par pierwiastków (C-C, C-H i H-H) przewidywanych przez potencjał ZBL.

Niestety, formuła pola siłowego ReaxFF nie jest wystarczająca do uzyskania pełnej zgodności z potencjałem ZBL. Wynika to z dwóch faktów: bariera odpychająca może być modelowana wyłącznie przez pojedynczą eksponentę (ReaxFF-2008 nie korzysta nawet z niej) oraz jej parametry są definiowane wyłącznie dla poszczególnych pierwiastków. W przypadku oddziaływania pomiędzy różnymi pierwiastkami, parametry tego członu potencjału są automatycznie obliczane jako średnia geometryczna z parametrów poszczególnych pierwiastków, co obniża możliwość uzyskania zgodności.

W związku z tym zdecydowałem się na wykorzystanie dodatkowego stabelaryzowanego potencjału w formacie programu LAMMPS [14], który stanowił dopełnienie bariery odpychającej Reaksa do tej modelowanej potencjałem ZBL. Jest on zdefiniowany jako:

$$F_T(r_{ij}) = \begin{cases} F_{ZBL}(r_{ij}) - F_{ReaxFF}(r_{ij}), & \text{dla } r_{ij} < R_1 \\ T[F_{ZBL}(r_{ij}) - F_{ReaxFF}(r_{ij})], & \text{dla } R_1 \leq r_{ij} \leq R_2, \\ 0, & \text{dla } r_{ij} > R_2 \end{cases} \quad (11)$$

gdzie:

F_T – stabelaryzowana siła

F_{ZBL} – wartość siły wynikająca z potencjału ZBL

F_{ReaxFF} – wartość siły wynikającej z potencjału ci-ReaxFF

R_1, R_2 – odpowiednio, koniec i początek regionu spinającego.

Funkcja $T()$ jest wielomianem siódmego stopnia, identycznym jak funkcja wygaszająca wykorzystywana w potencjale ReaxFF do gładkiego wyzerowania energii oddziaływań niewiążących w promieniu odcięcia (por. Podrozdział 2.5.3):

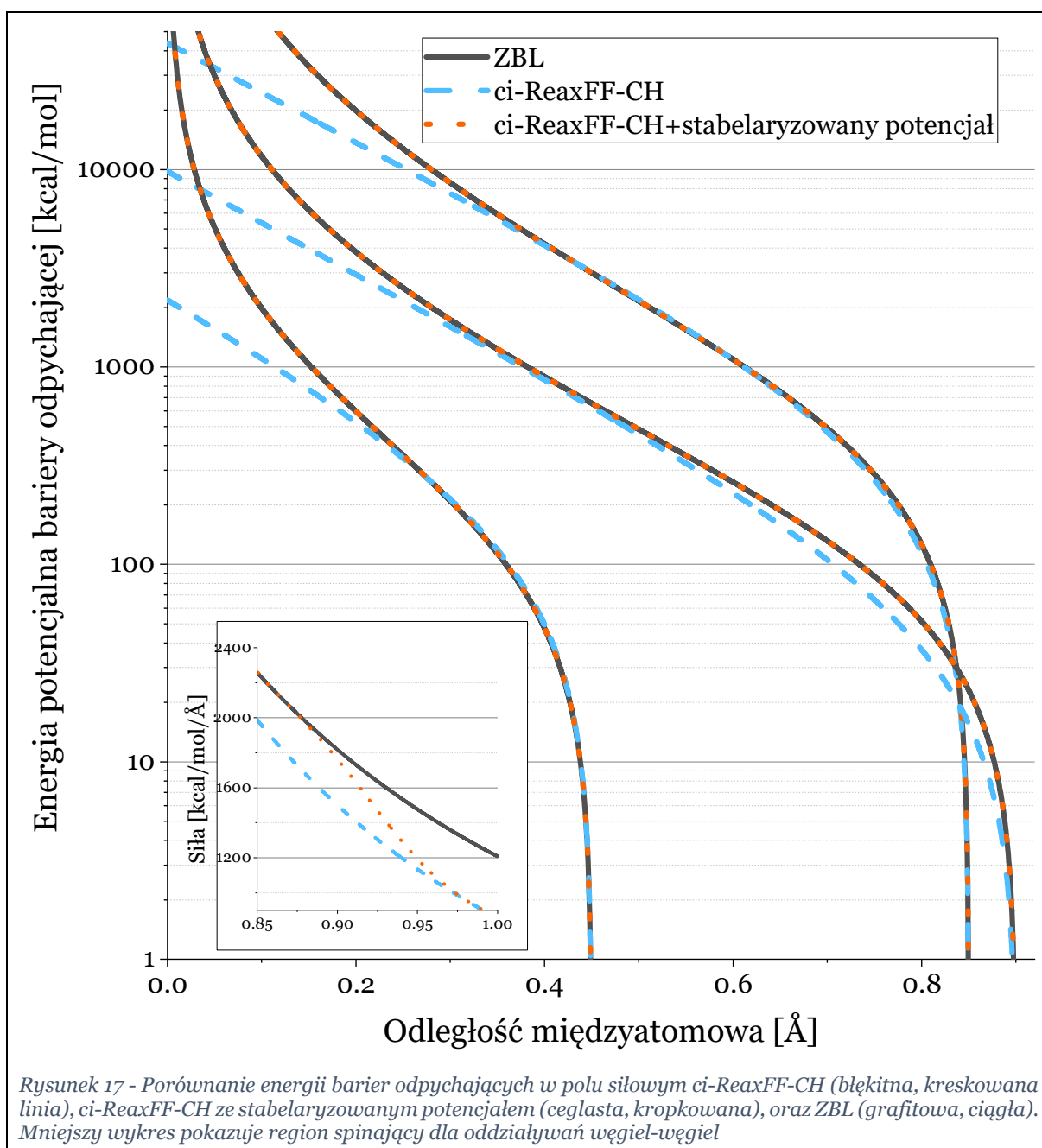
$$T(F(r_{ij})) = F(r_{ij}) \cdot \left[20 \cdot \left(\frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \right)^7 - 70 \cdot \left(\frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \right)^6 + 84 \cdot \left(\frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \right)^5 - 35 \cdot \left(\frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \right)^4 + 1 \right] \quad (12)$$

Zastosowanie regionu spinającego, w którym dodatkowa siła odpychająca stopniowo rośnie, pozwoliło na gładkie przejście od siły wynikającej z potencjału ci-ReaxFF-CH do potencjału ZBL (Rysunek 17, wewnętrzny wykres). Tabela 2 zawiera zakresy regionów spinających dla poszczególnych par pierwiastków. Zostały one wybrane

w taki sposób, że nie wpływają na równowagowe długości wiązań, co pozwala na symulacje procesów niskoenergetycznych z pominięciem stabelaryzowanego potencjału. Dodatkowy potencjał umożliwił osiągnięcie pełnej zgodności, z wyłączeniem regionu spinającego, z potencjałem ZBL do odległości międzyatomowych rzędu setnych części angstrema (Rysunek 17 – duży wykres).

Tabela 2 - Zakres regionów spinających wykorzystanych w stabelaryzowanym potencjale dla ci-ReaxFF-CH

Typ oddziaływania:	Region spinający:	
	Początek (R_2) [Å]	Koniec (R_1) [Å]
CC	1,00	0,85
HH	0,60	0,45
CH	1,10	0,90



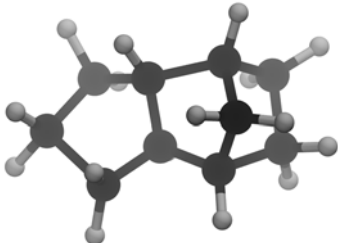
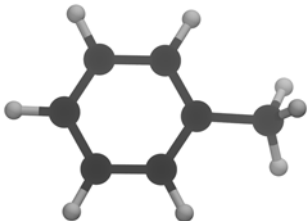
3.3. Testowanie

Nowy potencjał poddałem serii testów. Potencjał ReaxFF-2008 był wykorzystywany między innymi do symulowania procesu pyrolizy – rozpadu molekuł pod wpływem wysokiej temperatury [32]. Dlatego też pierwszym testem było sprawdzenie, czy ci-ReaxFF-CH zachowuje się podobnie w tego typu symulacji. Zbadałem proces pyrolizy dwóch molekuł: JP-10 oraz toluenu (Tabela 3). Pierwsza z nich jest składnikiem paliwa lotniczego i jej pyroliza była modelowana przy pomocy potencjału ReaxFF-2008 [1]. Opis przeprowadzania tych symulacji znajduje się w podrozdziale 8.1.1. W skrócie,

obliczyłem dwa parametry pyrolizy – energię aktywacji procesu oraz czynnik przedeksponencjalny, który opisuje częstość zderzeń molekuł w układzie i jest zależny od temperatury [32]. Symulacje były przeprowadzane w znacznie wyższych temperaturach niż badania eksperymentalne. Dlatego też, otrzymane wartości czynnika przedeksponencjalnego różnią się od wartości eksperymentalnych.

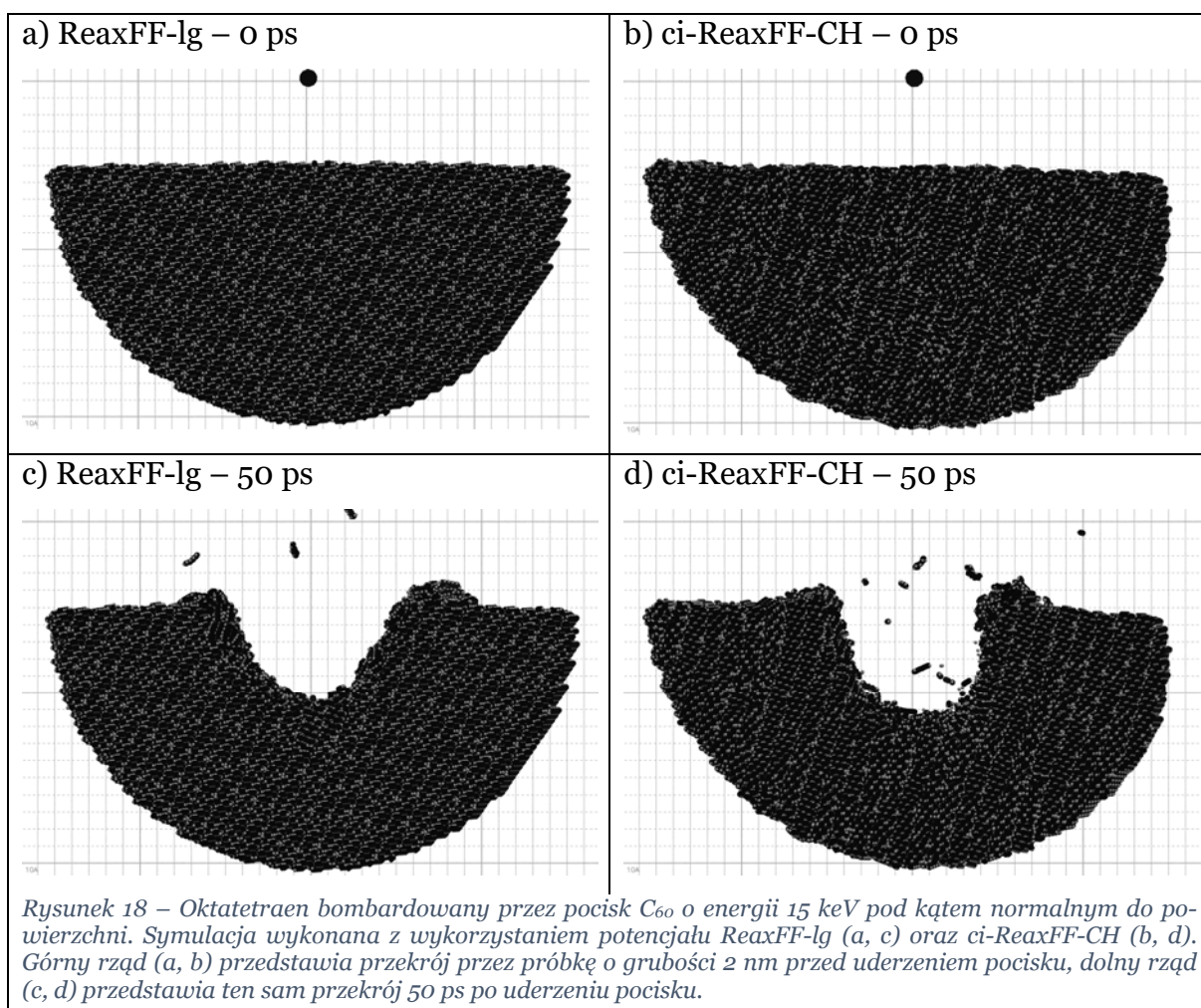
W przypadku cząsteczki JP-10 energia aktywacji procesu pyrolizy była o 12 kcal/mol niższa niż wynik eksperymentalny. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że ta molekula jest bardzo naprężona ze względu na obecność trzech pięciowęglowych pierścieni (Tabela 3 – drugi wiersz). Tymczasem potencjał ci-ReaxFF-CH posiada znacznie silniejsze oddziaływania odpychające niż ReaxFF-2008, co może doprowadzić do przedwczesnego rozpadu takich molekuł. Aby sprawdzić, czy to niedowartościowanie jest obecne również dla innych, bardziej stabilnych cząsteczek, przeprowadziłem takie same symulacje dla toluenu. Obliczona energia aktywacji dla potencjału ReaxFF-2008 i ci-ReaxFF-CH była taka sama w granicy niepewności pomiarowej.

Tabela 3 – Energia aktywacji i czynnik przedeksponencjalny dla procesu pyrolizy molekuł JP-10 i toluenu przewidywana przez potencjał ci-ReaxFF-CH oraz ReaxFF-2008 oraz dane eksperymentalne. Pod nazwą molekuly znajduje się jej struktura przewidywana przez potencjał ci-ReaxFF-CH.

JP-10		
	Energia aktywacji [kcal/mol]	Czynnik przedeksponencjalny $\times 10^{14}$ [s ⁻¹]
ReaxFF z ładunkami niejawnymi	46,1 $\pm$ 2,7	12,2 $\pm$ 4,4
ReaxFF-2008	58,4	45
Dane eksperymentalne (903-968K) [32]	62,4	0,57
Toluen		
	Energia aktywacji [kcal/mol]	Czynnik przedeksponencjalny $\times 10^{14}$ [s ⁻¹]
ReaxFF z ładunkami niejawnymi	70,6 $\pm$ 1,7	18,4 $\pm$ 4,4
ReaxFF-2008	70,4 $\pm$ 1,4	8,7 $\pm$ 1,1
Dane eksperymentalne (1011-1122K) [33]	73,7	0,0251

Dane eksperymentalne (1130-1167K) [33]	69,2	0,00316
Dane eksperymentalne (1200-1900K) [34]	79,6	8,67

Głównym zastosowaniem nowego potencjału miały być symulacje procesów rozpylania. Z tego powodu kolejnym testem było porównanie dwóch potencjałów: ReaxFF-lg [35] oraz ci-ReaxFF-CH w modelowaniu uderzenia pocisku C_{60} w powierzchnię oktatetraenu pod kątem normalnym do powierzchni. Potencjał ReaxFF-lg został wybrany, gdyż zawiera on częściowe bariery odpychające oraz lepiej przewiduje gęstości materiałów organicznych.



Rysunek 18 przedstawia wygląd układów przed (góra) i po uderzeniu (dół). W obu przypadkach były one złożone z około 800 tysięcy atomów, a średnica próbki wynosiła 32 nm. Grubość warstwy sztywnej i stochastycznej wynosiła, odpowiednio, 0,7 oraz 2 nm. Eksperymentalna gęstość oktatetraenu wynosi 1.01 g/cm³ [36]. W przypadku obu potencjałów gęstości były zbliżone do wartości eksperymentalnej i wynosiły 1.05 oraz

1.07 dla, odpowiednio, ReaxFF-lg oraz ci-ReaxFF-CH. Symulacja była prowadzona przez 50 ps, co wystarczyło do zakończenia procesów rozpylania. Współczynnik rozpylania był niemal identyczny w obu przypadkach i wyniósł 140 nm³. Co ważne, nowy potencjał w tej symulacji, przy zastosowaniu tej samej liczby wątków obliczeniowych, był **pięć razy szybszy!** W przypadku symulacji gęstości materiałów przyspieszenie obliczeń jest mniejsze. Niemniej jednak nowy potencjał jest nadal ponad dwa razy wydajniejszy (Tabela 4).

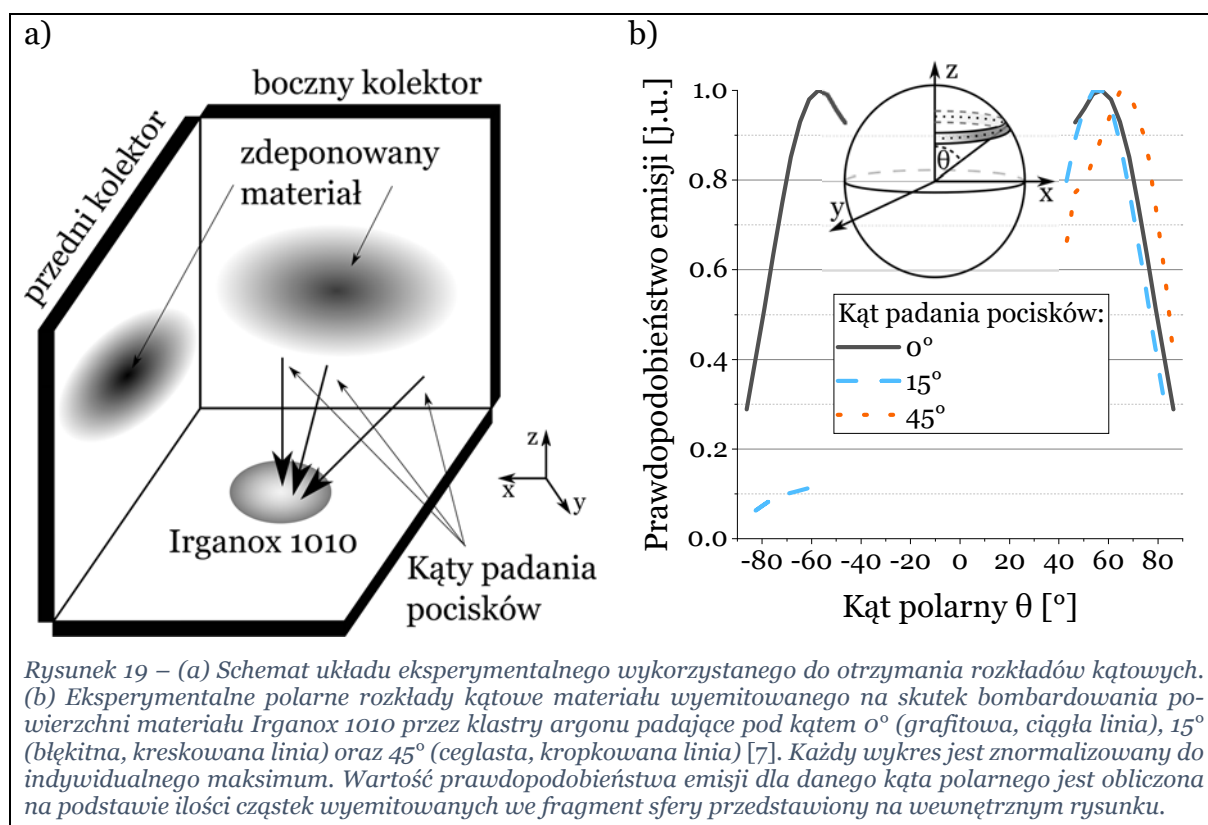
Tabela 4 - Porównanie szybkości symulacji przy zastosowaniu tej samej liczby wątków obliczeniowych

System	Czas obliczeń [μs/krok czasowy/atom]		Przyspieszenie
	ci-ReaxFF-CH	ReaxFF-lg	
Symulacja gęstości polistyrenu	6,92	15,32	2,2
Uderzenie pocisku C ₆₀ w powierzchnię oktatetraenu	0,73	3,78	5,2

4. Wpływ kąta padania pocisku na rozkłady kątowe

Tak znaczące zwiększenie wydajności obliczeniowej pozwoliło na wykorzystanie potencjału ci-ReaxFF-CH do modelowania procesów wymagających wielokrotnego powtórzenia symulacji w celu zebrania wystarczającej statystyki. Takim zagadnieniem jest modelowanie rozkładu kierunków emisji cząstek oraz ich energii kinetycznych.

Podczas prac nad potencjałem ukazał się artykuł opisujący badania eksperymentalne tego typu zależności dla wiązki klastrowej Ar_{2000} [7] dla różnych kątów padania pocisku. W tej pracy autorzy zaobserwowali zaskakującą zależność – w przypadku, gdy wiązka skierowana była prostopadłe na powierzchnię próbki, otrzymane rozkłady kątowe były symetryczne, ale nawet niewielka zmiana kąta padania z 0° na 15° spowodowała praktycznie całkowity zanik emisji cząstek w kierunku wstecznym (dla kątów polarnych mniejszych od zera).



Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że wspomniane rozkłady kątowe nie były rejestrowane bezpośrednio. Aby je otrzymać, wykorzystano dwie płaskie płytki, na których osadzał się materiał rozpylany wiązką klastrow Ar_{2000} (Rysunek 19a). Oznacza to, że eksperymentalne rozkłady kątowe zawierają wkład zarówno od całych rozpylonych molekuł, jak również ich fragmentów. Po zakończeniu bombardowania dla danego kąta

padania pocisków, płytki były demontowane, a następnie mierzono grubość osadzonego materiału przy pomocy profilometru i po odpowiednich przekształceniach matematycznych otrzymywano rozkłady kątowe [7]. Taka metoda zbierania rozpylonego materiału ograniczała rozkłady kątowe do kątów polarnych większych niż 45 stopni, ponieważ molekuly i ich fragmenty rozpylone bardziej pionowo zwyczajnie nigdy nie trafiały do kolektora. Tracona jest również informacja o energii kinetycznej rozpylonych molekuł.

Rysunek 19b przedstawia eksperymentalne rozkłady kątowe dla trzech wartości kąta padania – 0° (czarna, grafitowa linia), 15° (błękitna, przerywana linia) oraz 45° (ceglasta, kropkowana linia). Dodatkowo kąty polarne oznaczają emisję cząstek w kierunku x-owej składowej wiązki klastrowej, zaś ujemne wartości oznaczają emisję „wstecz” – w kierunku przeciwnym. Wartość prawdopodobieństwa emisji dla danego kąta polarnego jest sumą prawdopodobieństw dla wszystkich kątów azymutalnych (Rysunek 19b – wewnętrzny rysunek). Każda krzywa jest znormalizowana do swojego maksimum. Można zauważyć, że minimalna zmiana kąta padania powoduje gwałtowny spadek ilości materiału rozpylonego wstecz. Autorzy nie przedstawiają wyjaśnienia tej gwałtownej zmiany rozkładów kątowych, ograniczając się do opisu uzyskanych wyników.

Idealnym narzędziem do badania przyczyn tego typu zjawisk jest dynamika molekularna, gdyż pozwala ona na śledzenie trajektorii poszczególnych atomów. Otwiera to nowe możliwości w porównaniu do badań eksperymentalnych. Po pierwsze, otrzymane rozkłady kątowe są kompletne, bez ograniczenia do kątów polarnych większych niż 45° jak w przypadku badań eksperymentalnych. Po drugie, możliwe jest osobne badanie kierunków rozpylania fragmentów, całych molekuł (najważniejszych z punktu widzenia SNMS) i większych cząsteczek, podczas gdy doświadczalnie nie ma możliwości ich rozdzielenia. Po trzecie, symulacje zawierają informacje o energii kinetycznej rozpylonych cząstek, dzięki czemu można zbadać, w jaki sposób zmieni się rozkład prędkości wyemitowanych molekuł w zależności nie tylko do kąta padania pocisku, ale również od kierunku rozpylania. Jest to ważne, gdyż wykorzystanie lasera w metodzie SNMS wymaga synchronizacji pomiędzy pulsami lasera a chmurą rozpylonych cząstek.

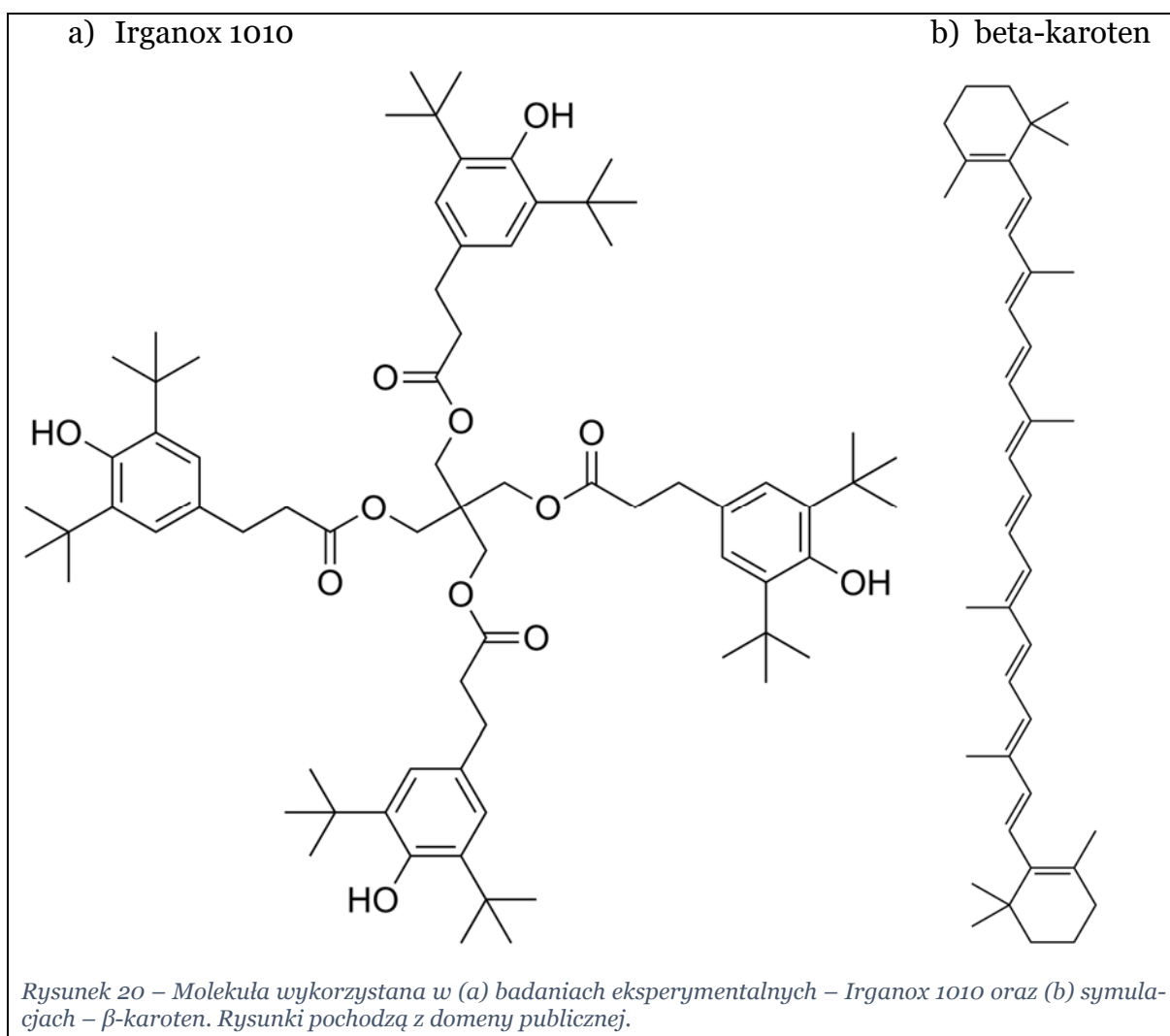
Niestety, w przypadku badania rozkładów kątowych przeprowadzenie pojedynczej symulacji jest niewystarczające, gdyż ilość rozpylonego materiału przez pojedynczy pocisk jest zbyt mała. Prawdopodobieństwo emisji molekuł dla niektórych kątów

polarnych jest na tyle niskie, że podczas pojedynczej symulacji żadna cząstka może nie być w danym kierunku rozpylona. Dlatego też przeprowadziłem po 34 symulacje dla każdego kąta padania pocisku. Dla zwykłego potencjału ReaxFF oznaczałoby to ponad 2 lata obliczeń (zakładając uruchamianie dwóch symulacji naraz przy zastosowaniu 49 wątków obliczeniowych). Opracowane przeze mnie pole siłowe ci-ReaxFF-CH pozwoliło na skrócenie tego czasu do 6 miesięcy. W celu zwiększenia losowości, położenie pocisku w wymiarach x oraz y było zmieniane o pseudolosową liczbę z zakresu od -1,0 do 1,0 nm, co zapewnia unikatowość każdej symulacji. Na podstawie położenia i prędkości atomów po zakończeniu symulacji obliczałem kąt polarny oraz azymutalny, pod jakim została wyemitowana każda z rozpylonych cząstek. Te dane były następnie sumowane dla danego kąta padania pocisku w celu otrzymania rozkładów kątowych.

Wykorzystanie nowego potencjału wiązało się z ograniczeniem symulacji do materiałów złożonych wyłącznie z węgla i wodoru. To oznaczało, że nie można było przeprowadzić symulacji dla tego samego materiału co w badaniach eksperymentalnych [7]. Tam wykorzystano Irganox 1010 – molekulę, która zawiera również tlen. W przypadku moich symulacji był to beta-karoten. Rysunek 20 przedstawia porównanie obu cząsteczek z zachowaniem skali. Irganox 1010 można w przybliżeniu uznać za dwie molekuly beta-karotenu złączone środkiem. Oczywiście istnieją pewne różnice w budowie obu cząsteczek, ale mechanizmy rozpylania nie powinny ulec zmianie, szczególnie, że w przypadku uderzeń dużymi klastrami argonu fragmentacja rozpylanego materiału jest niewielka [37].

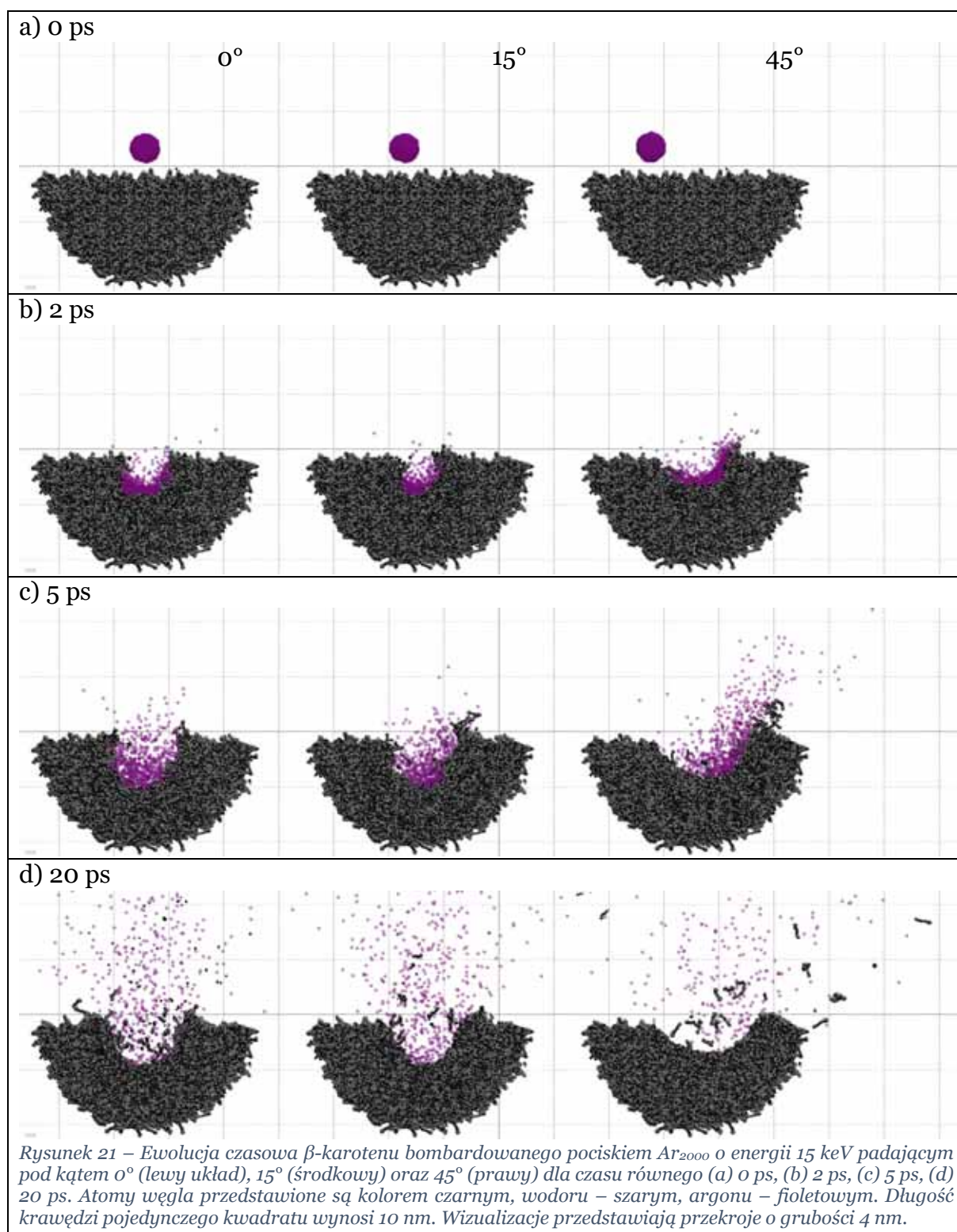
Drugą różnicą pomiędzy eksperymentem a modelowaniem jest energia kinetyczna pocisku. W przypadku badań doświadczalnych wynosiła ona 10 keV, w symulacjach – 15 keV. Podwyższenie energii było konieczne, gdyż dla energii 10 keV współczynnik rozpylania był na tyle mały, że otrzymanie rozkładów kątowych wymagałoby przeprowadzenia setek symulacji.

Te różnice oznaczają, że badania eksperymentalne oraz symulacje można porównywać wyłącznie jakościowo. To jest główny cel tych badań – wyjaśnienie mechanizmu odpowiadającego za gwałtowną zmianę rozkładu kątowego wyemitowanych cząstek wywołaną niewielką modyfikacją kąta padania wiązki.



Wykorzystana w symulacjach próbka miała kształt półkuli o średnicy równej 40 nm. Zawierała ona 1 637 280 atomów albo 17 055 molekuł β -karotenu. Grubość warstwy sztywnej oraz stochastycznej wynosiła, odpowiednio, 1 oraz 2 nm. Oddziaływania pomiędzy atomami węgla i wodoru były opisywane przez potencjał ci-ReaxFF-CH. Z kolei dla oddziaływań argon-argon, argon-węgiel oraz argon-wodór wykorzystałem potencjał Lennarda-Jonesa „splacony” na bliskich odległościach z potencjałem Kr-C dla poprawnego opisu oddziaływań odpychających. Symulacje były prowadzone przez 70 ps, co było wystarczającym czasem, żeby zakończyły się procesy rozpylania.

4.1. Porównanie przebiegu symulacji



Rysunek 21 przedstawia ewolucję układów bombardowanych przez klastery Ar_{2000} padający pod kątem 0° (lewe układy), 15° (środkowe) oraz 45° (prawe). Dwie pikosekundy od momentu rozpoczęcia symulacji (b) pocisk nadal zagłębia się w próbkę, zachowując swój kształt w przypadku kątów padania równych 0° oraz 15°. Dla

największego z kątów padania klaster uległ już znacznej deformacji, chociaż nadal jego atomy tworzą jedną całość. Trzy pikosekundy później (c) ten klaster ulega rozpadowi a jego atomy zaczynają „porywać” z sobą molekuly podłoża, zgodnie z mechanizmem wymywania opisanym w Podrozdziale 2.2, tworząc szeroki i płytki krater (d).

W przypadku kątów 0° oraz 15° klaster penetruje głębiej niż dla kąta 45° (Rysunek 21c), a jego atomy nadal znajdują się blisko siebie. Pięć pikosekund od momentu uderzenia można zauważyć, że w przypadku kąta 15° molekuly zaczynają być emitowane z prawej części krateru, podczas gdy jego lewa strona pozostaje płaska. Obie strony krateru dla kąta 0° również pozostają płaskie. Krater w obu przypadkach jest już w pełni wykształcony dla czasu równego 20 ps, przy czym w przypadku kąta 0° większa część molekuł, która ulegnie rozpyleniu, jeszcze znajduje się w obrębie krateru. Przez kolejne kilkadziesiąt pikosekund trwa emisja molekuł z wnętrza krateru, ale nie następują już żadne dodatkowe procesy.

Rozpylony materiał można podzielić na trzy główne klasy:

- fragmenty molekuł β -karotenu;
- całe, nienaruszone cząsteczki;
- kompleksy supramolekularne, o masie większej niż jedna molekula β -karotenu;

W przypadku metody SNMS, której rozwój stanowił powód przeprowadzania omawianych badań eksperymentalnych, najważniejsza jest druga z wymienionych klas cząstek – całe, nienaruszone molekuly. W Podrozdziale 2.2 omówiłem, jak zmienia się łączna masa wyemitowanych cząstek wraz ze zmianą kąta padania. Dla dużych pocisków klastrowych, takich jak Ar_{2000} , pojawia się wyraźne maksimum dla kąta emisji równego około 60° . Jak jednak zmienia się liczba rozpylonych **całych, nienaruszonych** molekuł w zależności od kąta padania pocisku?

Aby odpowiedzieć na to pytanie obliczyłem średnie współczynniki rozpylania wraz z wkładem poszczególnych klas wyemitowanych cząstek (Tabela 5). Wzrost całkowitej wartości współczynnika rozpylania wraz z rosnącym kątem padania pocisku jest spójny z wcześniejszymi symulacjami przeprowadzonymi dla benzenu [38]. Rośnie też liczba wyemitowanych całych molekuł. Dla kąta 0° wynosi ona średnio $17,73 \pm 0,65$, dla 15° - $28,2 \pm 1,0$, zaś dla 45° jest równa $72,7 \pm 1,3$. Co ciekawe, sumaryczna masa wyemitowanych całych molekuł w stosunku do całkowitej rozpylonej masy jest praktycznie

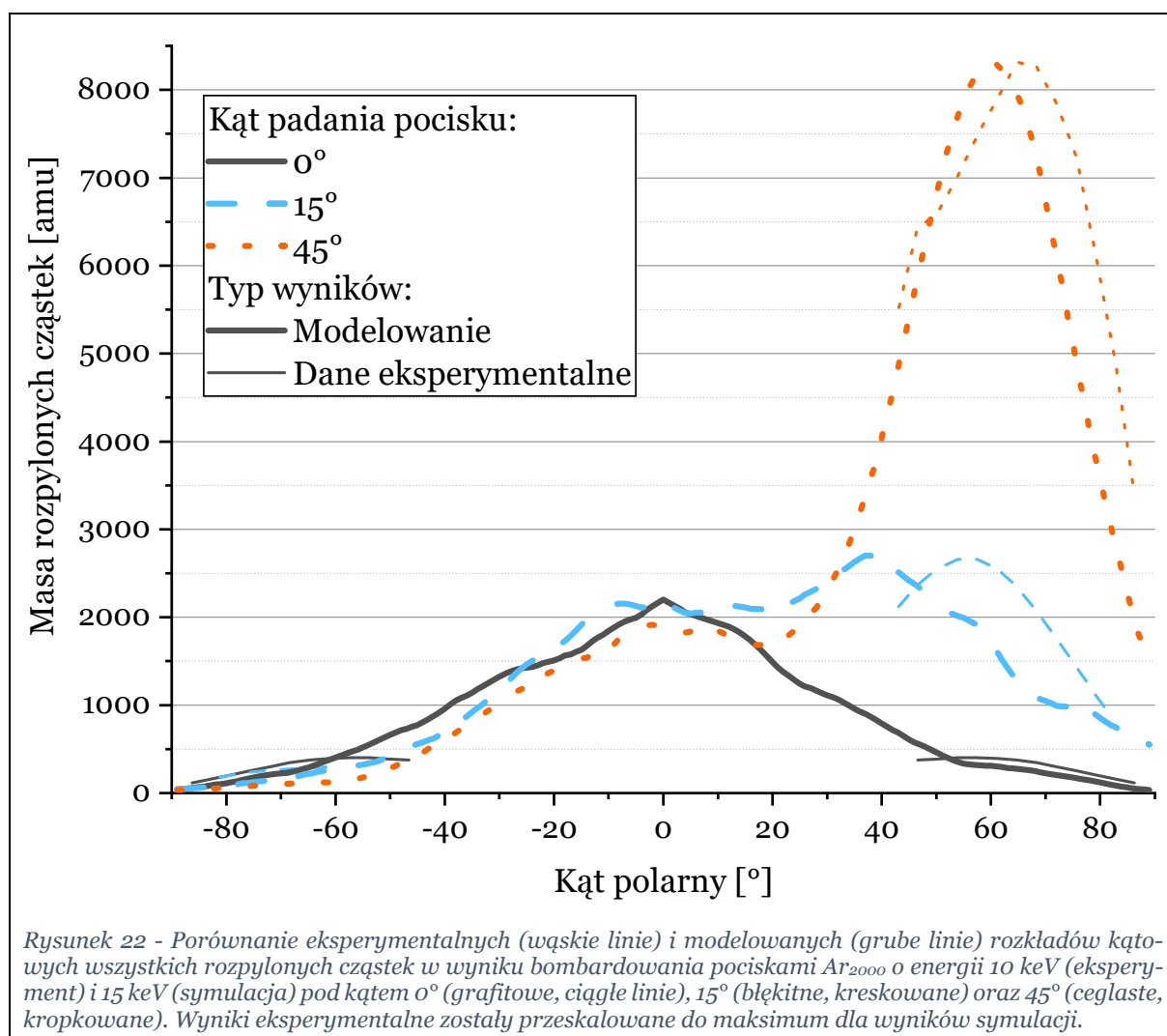
stała. Wraz ze wzrostem kąta padania pocisku rośnie natomiast wkład kompleksów molekularnych (z 7% dla uderzenia wzdłuż normalnej do powierzchni do 25% dla kąta 45°). Ta zmiana odbywa się kosztem emisji fragmentów (32% dla 0° oraz 11% dla 45°).

To zjawisko można wyjaśnić zmianą ilości energii kinetycznej przenoszonej do wnętrza bombardowanego materiału. W przypadku kąta padania równego 0°, cała energia kinetyczna pocisku jest skierowana w stronę bombardowanego materiału, powodując jego kompresję oraz znaczną ilość reakcji chemicznych zachodzących w obrębie krateru. Im większy kąt, tym większa część energii kinetycznej jest skierowana równolegle do powierzchni, co powoduje łagodne „wymywanie” molekuł bez znaczącej fragmentacji.

Tabela 5 – Średnie współczynniki rozpylania z podziałem na wkład od wyemitowanych fragmentów, nienaruszonych molekuł oraz kompleksów supramolekularnych. W nawiasach podano wkład procentowy danej klasy cząstek do całkowitego współczynnika rozpylania. Odchylenie standardowe średniej dla wszystkich wartości jest poniżej 5%.

Kąt padania pocisku [°]	Współczynnik rozpylania [amu]			
	Suma	Fragmenty	Całe molekuły	Kompleksy
0	15514	4992 (32%)	9502 (61%)	1020 (7%)
15	24051	4563 (19%)	15139 (63%)	4349 (18%)
45	60666	6657 (11%)	39030 (64%)	14979 (25%)

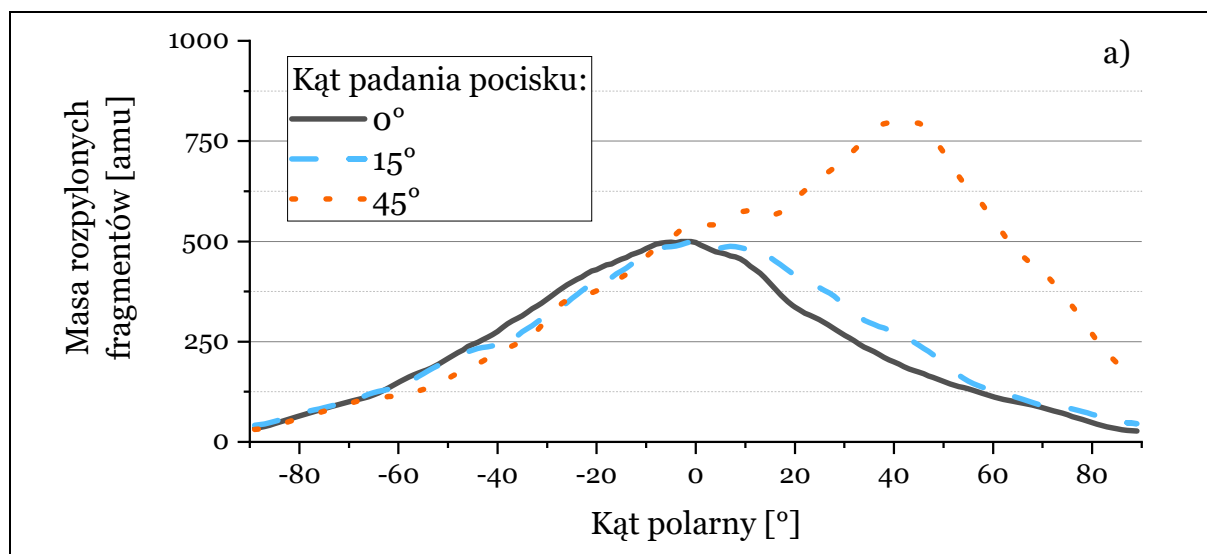
4.2. Rozkłady kątowe rozpylonych cząstek

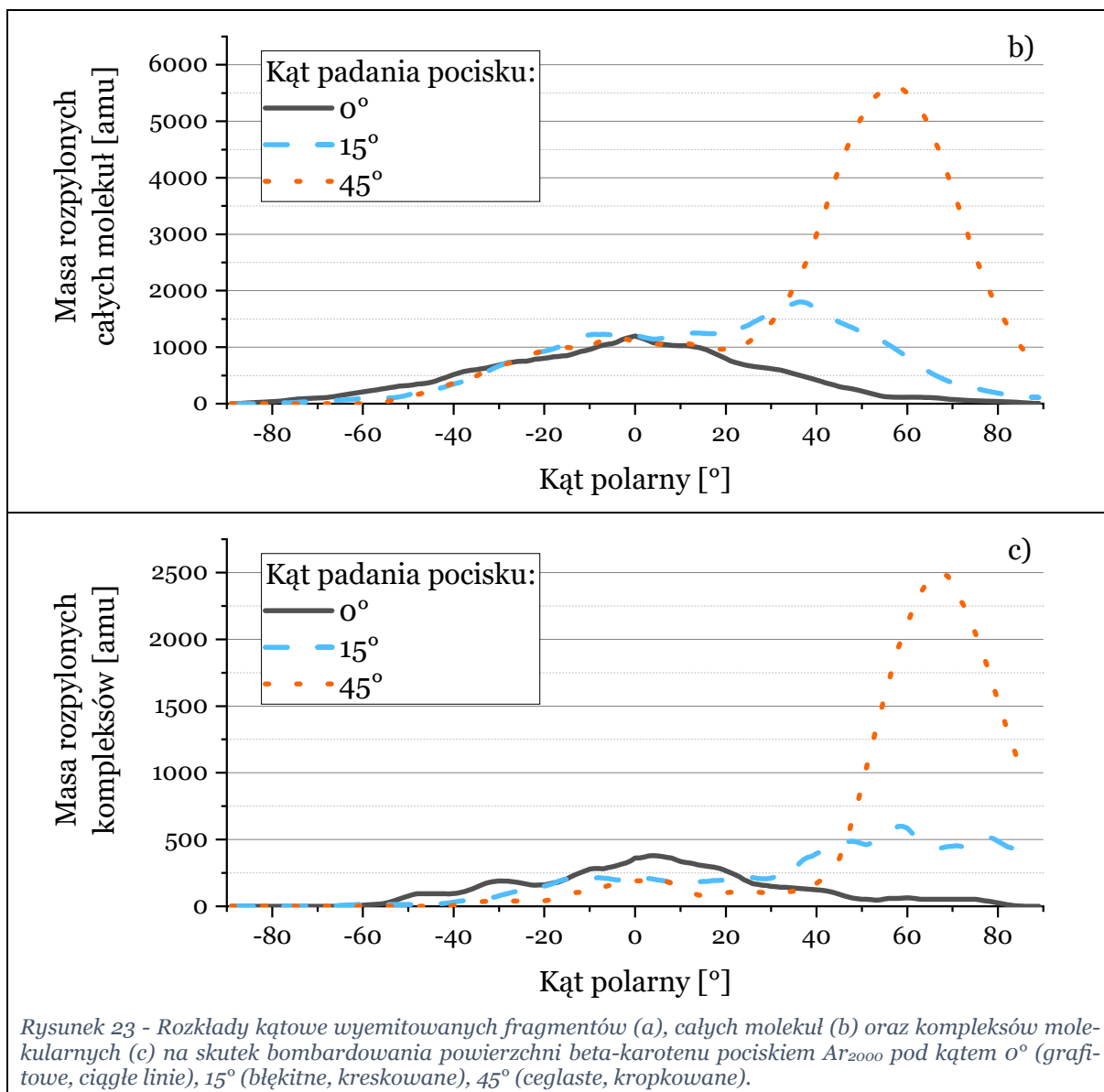


Rysunek 22 przedstawia porównanie uzyskanych rozkładów kątowych wszystkich rozpylonych cząstek (grube linie) do danych doświadczalnych (cienkie linie), które zostały przeskalowane tak, aby wysokość maksimum była identyczna (dla danego kąta padania). Jak już wspomniałem wcześniej, wyniki doświadczalne były ograniczone do polarnych kątów emisji większych niż 45°. W tym zakresie wyniki modelowania dla wszystkich trzech kątów padania są jakościowo zgodne z eksperymentem, pomimo różnic w układzie doświadczalnym i modelowanym. W przypadku kąta padania pocisku równego 0°, rozkład kątowy jest symetryczny względem normalnej do powierzchni. Jednak już w przypadku kąta 15 stopni ilość materiału wyemitowanego „wstecz” pod kątami większymi niż 45 stopni jest o rząd wielkości mniejsza niż dla emisji „wprzód”. Ta asymetria jest jeszcze większa w przypadku kąta padania równego 45 stopni. Istniejące różnice w położeniu maksimum mogą być wyjaśnione przez inną energię kinetyczną pocisków oraz odmienną budowę wykorzystanych molekuł.

Niemniej jednak główna obserwacja jest taka sama jak w badaniach doświadczalnych – niewielka zmiana kąta padania w znaczący sposób zmienia kształt rozkładów kątowych wyemitowanego materiału. Dodatkowo, wykorzystanie symulacji komputerowych pozwoliło na zbadanie emisji materiału pod kątami od -45° do $+45^\circ$, które leżały poza możliwościami aparatury doświadczalnej. Okazało się, że w tym zakresie została wyemitowana znaczna część cząstek, szczególnie dla kąta padania równego 0° oraz 15° . Przyczynę tych obserwacji ujawni dogłębna analiza ewolucji pojedynczych układów zawarta w Podrozdziale 4.3.

Co ciekawe, dla danego kąta padania pocisku, rozkłady kątowe są różne w zależności od klasy rozpylonych cząstek. W przypadku opisywanych badań eksperymentalnych rozkłady kątowe zawierają wkład od wszystkich wyemitowanych klas cząstek, podczas gdy dla badań SNMS najważniejsze są zwykle nienaruszone molekuly [7]. Symulacje komputerowe pozwalają na łatwe rozdzielenie rozkładów kątowych ze względu na strukturę rozpylonych cząstek. Rysunek 23 przedstawia otrzymane widma kątowe dla fragmentów (a), całych molekul (b) oraz kompleksów molekularnych (c).

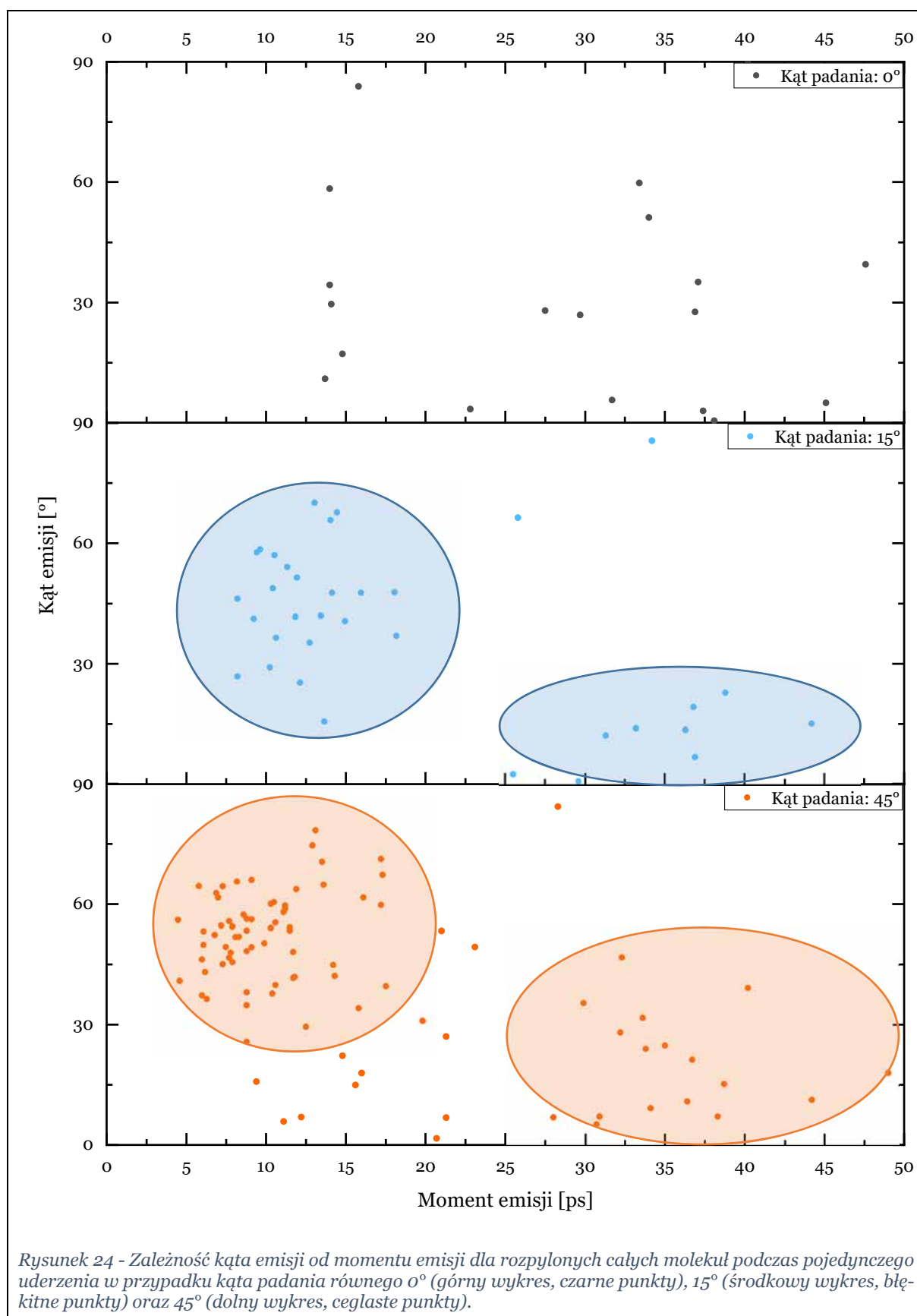




Dla pocisków padających wzdłuż normalnej do powierzchni wszystkie rozkłady są symetryczne i mają maksimum w pobliżu zera stopni, tj. normalnej do powierzchni. W przypadku kąta padania równego 15° istnieje znacząca różnica pomiędzy poszczególnymi rozkładami kątowymi. W przypadku fragmentów zależność jest praktycznie taka sama jak dla bombardowania wzdłuż normalnej do powierzchni. Tymczasem w przypadku całych molekul możemy wyróżnić dwa maksima. Pierwsze z nich, znajduje się w okolicach zera stopni, podobnie jak dla wyników uderzenia pocisku wzdłuż normalnej do powierzchni. Dodatkowo, pojawia się drugie, nieco wyższe, maksimum dla kąta emisji równego około 40°. Dla rozkładu kątowego rozpylonych kompleksów supramolekularnych można wyszczególnić szerokie maksimum dla około 60°, które jest nieobecne w przypadku kąta padania równego 0°.

Zmiana kąta padania pocisku na 45° powoduje przesunięcie się maksimum w stronę wyższych wartości kąta polarnego w przypadku wszystkich klas cząstek. Dla fragmentów znajduje się ono przy wartości polarnego kąta emisji rzędu 40° , przy czym nadal wyraźna jest emisja w pobliżu normalnej do powierzchni. Maksimum w rozkładzie kątowym rozpylonych całych molekuł wynosi około 60° . Jest ono znacznie wyższe i węższe niż w przypadku kąta padania równego 15° . Nadal część cząsteczek, porównywalna z całkowitą liczbą rozpylonych molekuł dla kąta padania 0° , jest rozpylana pod kątami mniejszymi niż 20° . Zmienia się również rozkład kątowy dla kompleksów molekularnych – pojawia się dobrze wykształcone maksimum o wartości około 70° .

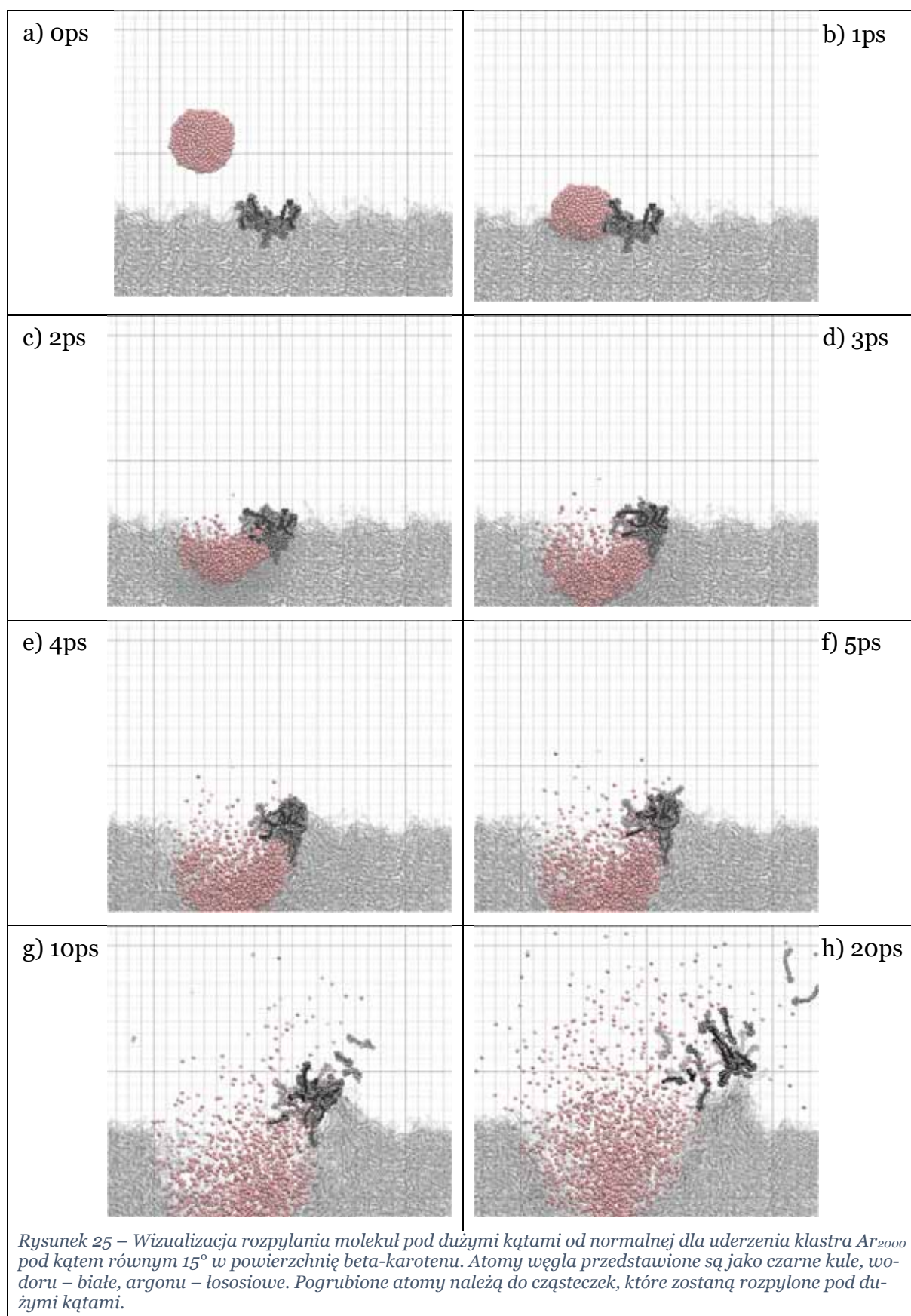
4.3. Mechanizm rozpylania

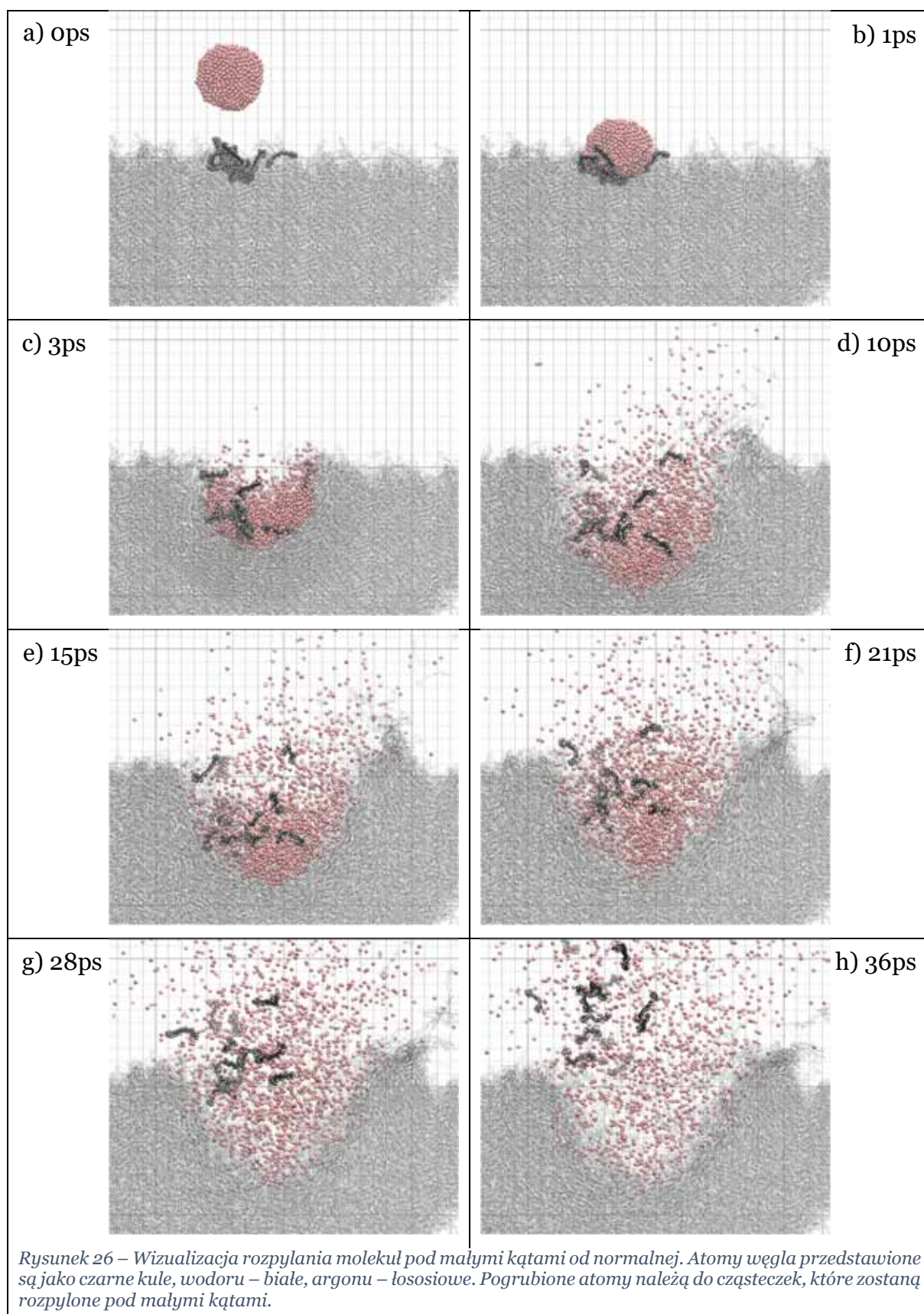


W celu zrozumienia powyższych różnic w rozkładach kątowych przeprowadziłem analizę reprezentatywnej symulacji dla każdego z kątów padania. W szczególności interesował mnie mechanizm wygaszania emisji wstecznej wraz ze wzrostem kąta padania. Aby go zbadać zacząłem od sprawdzenia, czy istnieje związek pomiędzy momentem rozpylenia molekuly a kątem pod jakim została wyemitowana. Rysunek 24 przedstawia tę zależność dla wszystkich trzech kątów padania pocisku. O ile dla uderzenia wzdłuż normalnej do powierzchni nie ma żadnego związku pomiędzy momentem emisji a kątem rozpylenia, to wyraźnie można zauważyć dwa oddzielne kanały emisji dla pozostałych dwóch kątów padania pocisku.

Przypadek dla kąta padania równego 45° był już przedmiotem badań naukowych [12], a ich podsumowanie można znaleźć w Podrozdziale 2.2. Z tego powodu skupię się na przypadku kąta padania równego 15° . W tym przypadku średni kąt rozpylenia molekuł wyemitowanych w ciągu pierwszych 20 pikosekund od momentu uderzenia klastra wyniósł $45 \pm 13^\circ$, a dla pozostałych cząsteczek $23 \pm 27^\circ$. Po odrzuceniu dwóch skrajnych molekuł wyemitowanych pod kątami równymi około 70° oraz 85° , ta ostatnia średnia zmniejsza się do $11,9 \pm 7,3^\circ$.

Tak duża różnica w kierunkach rozpylenia musi wynikać z dwóch różnych mechanizmów emisji. Pierwszy z nich, odpowiadający za emisję molekuł pod dużymi kątami od normalnej, wynika z bezpośredniej interakcji pomiędzy atomami klastra a cząsteczkami mającymi ulec rozpyleniu. Rysunek 25 przedstawia wizualizację tego procesu. Molekuły, które ulegną rozpyleniu, są pogrubione. Nawet tak mały kąt padania jak 15° powoduje, że część atomów klastra przedostaje się pod molekuły próbki, przekazując im jednocześnie pęd w kierunku x. Następnie klaster ulega rozprężeniu a jego atomy wypychają te cząsteczki do góry, powodując ich rozpylenie pod dużymi kątami, ze względu na wcześniej przekazany pęd.





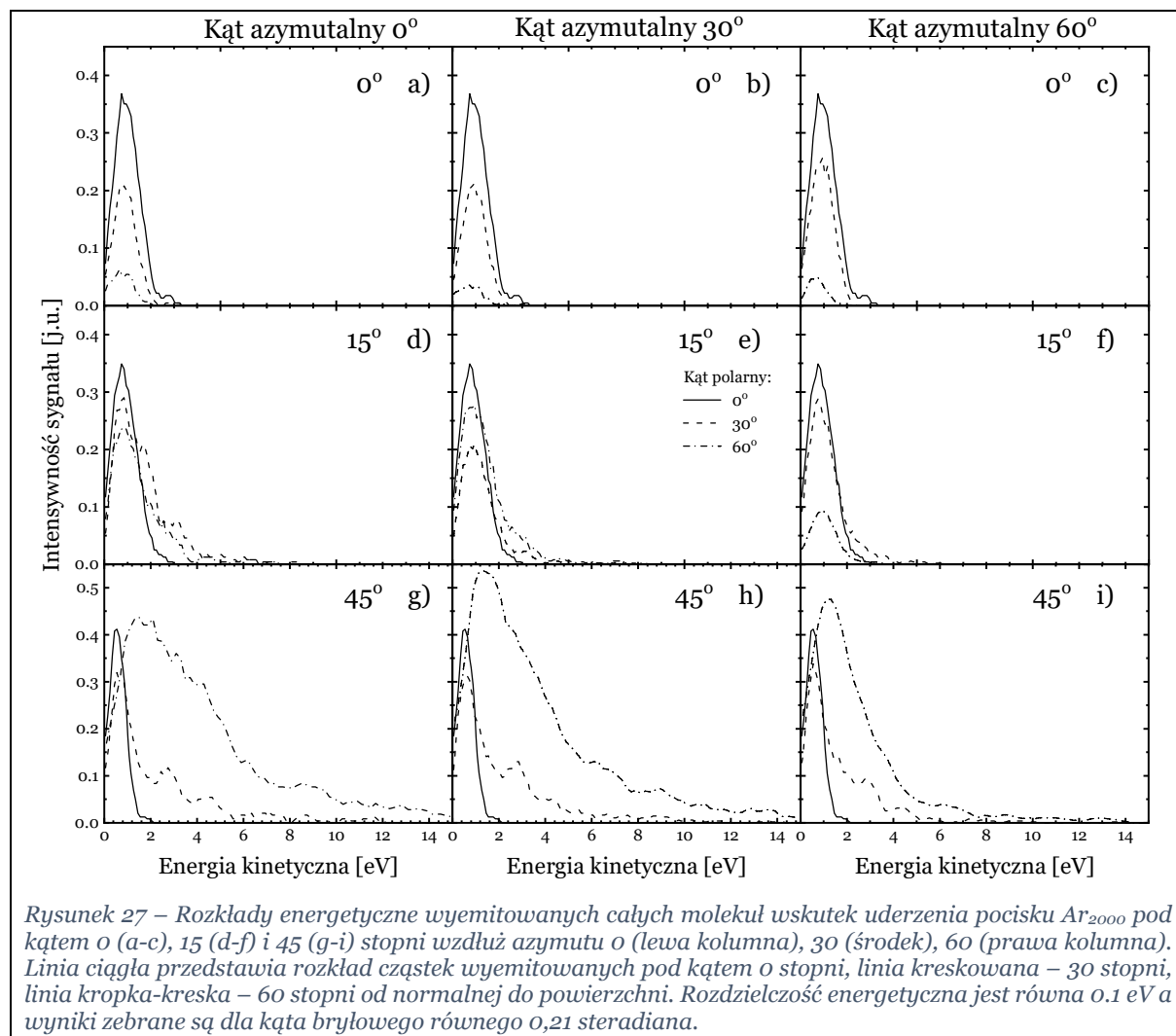
Jednocześnie, po drugiej stronie krateru, zachodzi proces odwrotny – atomy klastra „wpychają” molekuly próbki głębiej, uniemożliwiając ich szybkie rozpylenie. To jest powód, dla którego tak nagle zanika emisja w kierunku wstecznym. Aby molekuly mogły być rozpylone pod dużymi kątami wstecz, musiałyby w jakiś sposób uzyskać pęd w kierunku x o zwrocie przeciwnym do x -owej składowej pędu atomów klastra. Jest to praktycznie niemożliwe w przypadku płaskiej powierzchni. Gdyby występowały na niej nierówności, w teorii atomy klastra mogłyby się od nich odbić. Jednak każde zderzenie powoduje przekaz części pędu do bombardowanego materiału, więc szansa, że tak odbite atomy klastra spowodują emisję molekuł wskutek wtórnych zderzeń jest niska.

W tym wypadku znacznie bardziej prawdopodobny jest drugi zaobserwowany mechanizm rozpylania, który prowadzi do emisji w kierunkach zbliżonych do normalnej do powierzchni (Rysunek 26). Najpierw molekuly są wpychane w głąb próbki przez atomy klastra. Przez kolejne kilkanaście pikosekund te cząsteczki znajdują się wewnątrz klastra, ulegając losowym zderzeniom z atomami pocisku. Jakikolwiek przekazany pęd w kierunku x ulega uśrednieniu. W międzyczasie atomy klastra zaczynają ulegać rozprężeniu, część z nich zderza się z mającymi ulec rozpyleniu molekułami, wypychając je w jedynym możliwym kierunku – bezpośrednio w górę, gdyż inne kierunki są blokowane przez ściany krateru. Stąd też wynika czasowe rozdzielanie momentu emisji molekuł pod dużymi i małymi kątami. Pierwszy mechanizm jest szybki – molekuly są emitowane bezpośrednio po interakcji z klastrem. W drugim przypadku cząsteczki najpierw są wtłaczane do głębi próbki, następnie atomy argonu zaczynają się rozpraszać i dopiero w tym momencie może rozpocząć się sam proces rozpylania pod małymi kątami względem normalnej do powierzchni.

4.4. Rozkłady energetyczne rozpylonych cząsteczek

Obecność dwóch różnych mechanizmów, wskazuje, że rozkład energii kinetycznej rozpylonych cząsteczek również powinien się różnić w zależności od kąta padania pocisku. Jest to istotne z punktu widzenia metody SNMS, gdzie ważne jest jak największe przykrywanie się impulsu lasera z chmurą wyemitowanych cząstek. Dlatego też kolejną częścią mojej pracy było jakościowa analiza widm energii kinetycznych wyemitowanych całych, nienaruszonych molekuł, które są najważniejsze z eksperymentalnego punktu widzenia. Konkretnie wartości energii kinetycznych będą różnić się w zależności od bombardowanego materiału, chociażby ze względu na różną masę rozpylonych molekuł. Dlatego też w tym podrozdziale skoncentruję się na omówieniu ogólnych

trendów w rozkładach energii kinetycznej cząsteczek wyemitowanych w poszczególnych kierunkach, gdyż te pozostają znacznie bardziej uniwersalne.



Rysunek 27 przedstawia rozkłady energetyczne wyemitowanych całych, nietkniętych molekuł. W przeciwieństwie do wykresów pokazywanych wcześniej, w tym przypadku wyniki są rozdzielone względem zarówno kąta polarnego jak i azymutalnego. Innymi słowy każdy z wykresu został stworzony na podstawie molekuł wyemitowanych w pewny wycinek sfery opartym o kąt bryłowy równy 0,21 steradiana.

Na każdym z dziewięciu wykresów przedstawione są trzy linie, przedstawiające rozkład energii kinetycznej wyemitowanych cząsteczek, rozpylonych wzdłuż normalnej do powierzchni (ciągła linia), a także dla kątów polarnych równych 30° (kreskowana linia) oraz 60° (linia kreska-kropka). Rozdzielone są tu również kąty azymutalne – do wykresów w kolejnych kolumnach miały wkład wyłącznie cząsteczki wyemitowane pod kątem azymutalnym równym, odpowiednio, 0° , 30° oraz 60° . Natomiast każdy z rzędów

zawiera rozkłady energetyczne otrzymane dla innego kąta padania pocisku, zaczynając od rozpylania wzdłuż normalnej do powierzchni (górny rząd) oraz pod kątem padania równym, odpowiednio, 15° i 45° .

Dla uderzenia wzdłuż normalnej do powierzchni (pierwszy rząd) maksimum znajduje się w pobliżu 1 eV i jego intensywność maleje wraz ze wzrostem kąta polarnego. Rozkład energetyczny jest wąski o szerokości połówkowej rzędu 2 eV. Wraz ze wzrostem kąta polarnego rozpylonych molekuł maleje ich liczba. Najwięcej cząsteczek jest wyemitowanych wzdłuż normalnej do powierzchni. Wyniki dla różnych kierunków azymutalnych są podobne, co wynika z symetrii układu. Uderzenie klastra pod kątem padania równym 0° oznacza brak wyróżnionego kierunku emisji.

W przypadku uderzenia pocisku pod kątem 15° spektrum energii kinetycznej jest zbliżone do poprzedniego przypadku dla molekuł emitowanych wzdłuż normalnej do powierzchni. Istotnie, w porównaniu do kąta padania równego 0° , rośnie natomiast liczba cząsteczek rozpylonych pod kątem polarnym równym 30° , niezależnie od kąta azymutalnego. Jednocześnie zwiększa się szerokość rozkładów energetycznych, co oznacza, że chmura wyemitowanych molekuł rozszerza się, więc mniejsza jej część będzie przykrywać się z pulsem lasera. Interesujący jest przypadek molekuł o bardziej płaskich trajektoriach (gdy polarny kąt emisji jest równy 60°). W tym wypadku można zauważyć znaczący spadek sygnału wraz ze wzrostem kąta azymutalnego. Ten fakt potwierdza wcześniej opisany mechanizm emisji molekuł oparty o przekaz pędu w kierunku horyzontalnym. Klastr pada na próbkę pod kątem azymutalnym równym 0° i głównie w tym kierunku uzyskują pęd cząsteczki ulegające rozpyleniu.

Rozkłady energetyczne dla kąta padania pocisku równego 45° są zbliżone do poprzednich w przypadku cząsteczek emitowanych wzdłuż normalnej do powierzchni. Wynika to z faktu, że odpowiada za nie ten sam mechanizm – powolna emisja po rozprężeniu padającego klastra. Wyniki dla kąta polarnego równego 30° są podobne jak przy kącie padania pocisku równego 15° z tą różnicą, że rozkłady stają się znacznie szersze, niektóre wyemitowane cząsteczki posiadały energię kinetyczną rzędu 7 eV.

Rozkłady energetyczne cząsteczek rozpylonych pod kątem polarnym równym 60° są zdecydowanie inne. Po pierwsze, w tym kierunku zostało wyemitowanych zdecydowanie więcej cząsteczek, które jednocześnie miały większą niż w pozostałych przypadkach energię kinetyczną. Najczęstsza jej wartość wynosiła ok. 2 eV, dla wszystkich

trzech kątów azymutalnych, dodatkowo rozkłady stały się znacznie szersze, z szerokością połówkową rzędu 5 eV. Drugą unikalną cechą jest to, że maksimum rozkładu jest najwyższe w przypadku kąta azymutalnego równego 30° , a najniższe, gdy jest on równy 0° .

Podsumowując, wzrost kąta padania wiązki (w stosunku do normalnej do powierzchni) powoduje zwiększenie rozrzutu energii kinetycznych wyemitowanych cząstek. Jednocześnie jednak rośnie również liczba dostępnych do jonizacji molekuł ze względu na rosnący współczynnik rozpylania i malejący stopień fragmentacji. Z tego wynika, że dla analizy rozpylonych molekuł przy pomocy metody SNMS optymalnym kątem padania klastrow jest 45° . Wynika to z faktu, że dla tego kąta strumień wyemitowanych cząstek jest największy i najbardziej spójny, ale z drugiej strony duży rozrzut energii kinetycznych wymaga, aby pulsy lasera były jak najdłuższe.

5. Rozszerzenie potencjału ci-ReaxFF o tlen (ci-ReaxFF-CHO)

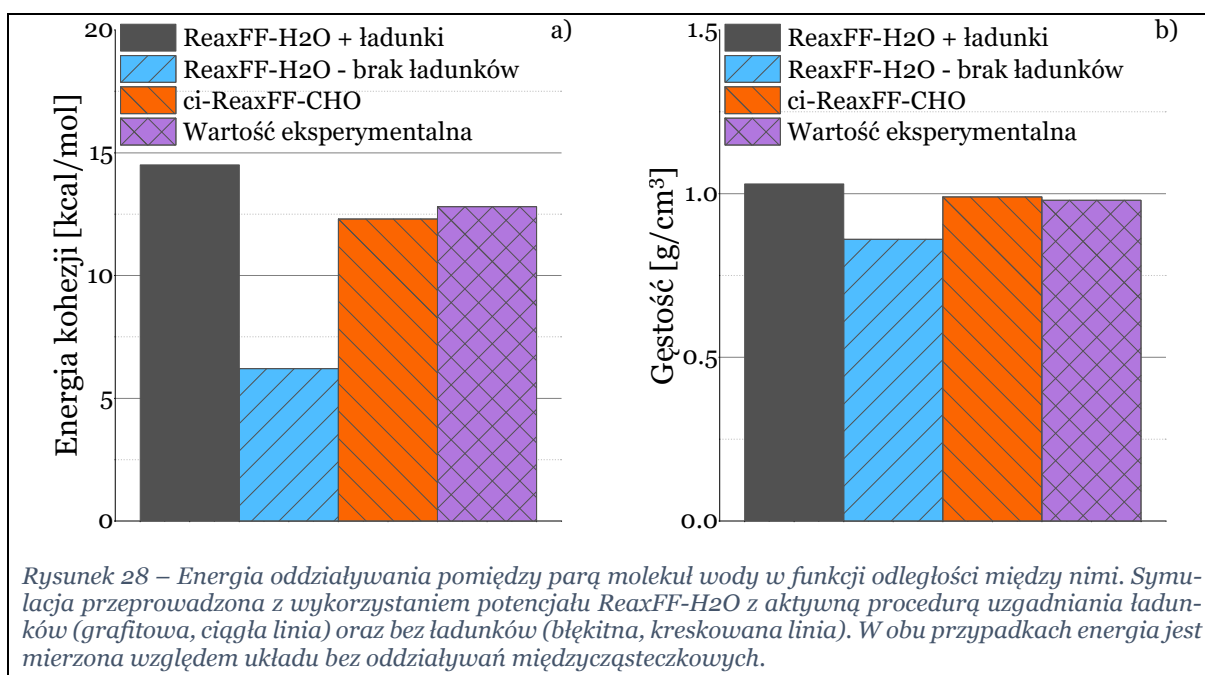
5.1. Wkład oddziaływań elektrostatycznych do energii układu

W czasie, gdy trwały symulacje do opisanych wyżej badań, zacząłem pracować nad rozwinięciem mojego potencjału o kolejny pierwiastek – tlen. Wczesne testy, zawarte w Podrozdziale 3.1, sugerowały, że oddziaływania elektrostatyczne nie mają większego wpływu na energie wiązań chemicznych, nawet w tak skrajnie polarnych cząsteczkach jak woda. Jest to szczególnie ważne, gdyż woda nagle stała się gorącym tematem w społeczności naukowców zajmujących się techniką SIMS. Okazało się, że zastąpienie w działach klastrowych argonu cząsteczkami wody pozwoliło na **zwiększenie prawdopodobieństwa jonizacji o ponad rząd wielkości [39]!** Mechanizm tego wzmocnienia pozostawał nieznany, dlatego też postanowiłem zająć się tym tematem od strony symulacyjnej.

Podjęrzałem, że kluczowym czynnikiem są unikatowe właściwości wody – szczególnie jej anormalnie wysoka energia kohezji. Oznacza to, że moja praca nad rozszerzeniem potencjału stała się znacznie trudniejsza. Jego nowa wersja musiała nie tylko dobrze opisywać gęstości materiałów organicznych, ale również poprawnie przewidywać właściwości wody – jej gęstość i energię kohezji.

O ile w potencjale ReaxFF oddziaływania elektrostatyczne nie mają dużego wpływu na wiązania chemiczne, to stanowią znaczną część oddziaływań międzycząsteczkowych. Ilustruje to Rysunek 28 – pokazuje on ciepło parowania (a) oraz gęstość (b) zamrożonej wody w temperaturze 77K przy zastosowaniu potencjału ReaxFF stworzonego bezpośrednio do symulacji wody (ReaxFF-H₂O) [40]. Procedura wykonania tych symulacji jest zawarta w Podrozdziale 8.2.1.

W przypadku symulacji z aktywną procedurą uzgadniania ładunków (grafitowe kolumny) energia ta jest równa około 14,5 kcal/mol a gęstość wynosi 1,03 g/cm³. Przy braku oddziaływań elektrostatycznych (błękitne kolumny, kreskowane dół-góra) można dostrzec spadek obu tych wartości do, odpowiednio, 6,2 kcal/mol i 0,86 g/cm³. Uprzedzając nieco chronologię, stworzony przeze mnie potencjał ci-ReaxFF-CHO (ceglaste kolumny, kreskowane góra-dół) przewiduje dla tego układu ciepło parowania równe 12,3 kcal/mol i gęstość 0,98 g/cm³. Obie te wartości są bliskie wartościom eksperymentalnym (fiołkowe kratkowane kolumny).



5.2. Rozwinięcie zestawu treningowego

Jak to jest możliwe, że potencjał bez jawnych oddziaływań elektrostatycznych pozwala na uzyskanie podobnych wyników jak standardowy potencjał ReaxFF?

Wynika to z formuły potencjału ReaxFF, zawierającej oddzielny człon do modelowania oddziaływań wodorowych (Podrozdział 2.5.3), który dodatkowo jest niezależny od ładunku na atomach [1]. Jego wykorzystanie umożliwiło mi stworzenie pola siłowego ci-ReaxFF-CHO, które poprawnie przewiduje energię kohezji w wodzie w stanie ciekłym oraz jej zwiększenie w wyniku przejścia do stanu stałego. Dodatkowo, zestaw treningowy zapożyczony z potencjału ReaxFF-2008 (porównanie wartości referencyjnych z modelowanymi zawarte jest w Podrozdziale 9) został rozszerzony o gęstości 23 układów organicznych (Tabela 6). Średnie odchylenie od eksperymentalnych wartości wyniosło około 5% dla nowego potencjału i to pomimo braku jawnych oddziaływań elektrostatycznych.

Tabela 6 - Wartości wykorzystane do dopasowania parametrów niewiążących oraz wartości przewidywane przez potencjał ReaxFF-lg oraz ci-ReaxFF-CHO, a także gęstości systemów niebędących częścią zestawu treningowego (wythuszczone). Dane eksperymentalne pochodzą z [41] i są otrzymane dla 298 K, chyba że napisano inaczej.

Układ	Gęstość [g/cm ³]		
	Wartość eksperymentalna	ReaxFF-lg	ci-ReaxFF-CHO
Kamfora	0,99	1,05	1,02
1,5-pentanodiol	0,99 (293 K)	1,09	1,00
1-oktyn	0,75 (293 K)	0,78	0,77
2,6-ksylenol	0,96 (293 K)	1,09	1,02

3-heptanol	0,82 (293 K)	0,90	0,88
Acetofenon	1,03 (293 K)	1,11	1,04
Benzen	0,88	0,89	0,84
Octan benzylu	1,06 (293 K)	1,17	1,05
Bezwodnik butanowy	0,97 (293 K)	1,13	1,02
Eter butylowo-metylowy	0,74	0,85	0,79
Cykloheksan	0,77	0,83	0,84
Dekan	0,73	0,80	0,80
Ftalan dibutyłu	1,05 (293 K)	1,17	1,06
Eter difenylowy	1,07 (303 K)	1,16	1,06
Etan	0,54	0,53	0,61
Octan etylu	0,90	1,07	0,89
Indan	0,96 (293 K)	1,01	0,98
m-ksylen	0,86	0,92	0,90
Pentan	0,63 (293 K)	0,70	0,71
Fenol	1,05 (318 K)	1,14	1,06
Woda	1,00	1,22	1,01
Zamrożona woda [42]	0,94 (77 K)	1,36	0,98
Polietylen	0,92-0,97	0,89	0,88
Poli (metakrylan metylu)	1,18	1,14	1,12
Polistyren	1,04-1,06	1,05	1,00
Etanol	0,79	0,90	0,83
Woda:etanol (4:1)	0,81	0,74	0,87
Woda:etanol (1:1)	0,85	0,77	0,96
Woda:etanol (1:4)	0,94	gaz	1,07
Układ	Ciepło parowania [kcal/mol]		
	Wartość ekspery- mentalna	ReaxFF-lg	ci-ReaxFF
Woda	10.5	9.6	10.2
Zamrożona woda [43, 44]	12.8 (77 K)	12.6	12.3

5.3. Modyfikacja procedur dopasowania parametrów

5.3.1. Gęstość i energia kohezji

W porównaniu do procedury tworzenia pierwszego potencjału wprowadziłem zmiany do algorytmu dopasowania: Zrezygnowałem z podziału na krótkie i długie symulacje gęstości i ciepła parowania, zamieniając je na jeden protokół o pośredniej długości modelowania (por. Podrozdziały 8.1.2 i 8.2.1), która okazała się wystarczająca, w większości przypadków, do uzyskania stałej wartości gęstości. Jedynie w przypadku benzenu symulacje musiały zostać wydłużone (Podrozdział 8.2.1).

5.3.2. Nowy program do dopasowania parametrów wiążących

W przypadku pierwszego pola siłowego, do dopasowania parametrów wiążących, korzystałem z programu napisanego przez twórcę potencjału ReaxFF, profesora Adiego van Duina. Jego główną zaletą było to, że działał poprawnie. Niestety obliczenia

mogły być prowadzone wyłącznie przy wykorzystaniu pojedynczego wątku procesora, co uniemożliwiało wykorzystanie klastrów obliczeniowych do przyspieszenia obliczeń. Było to o tyle ważne, że dodanie tlenu doprowadziło do ponad czterokrotnego zwiększenia rozmiaru zestawu treningowego a liczba parametrów wzrosła dwukrotnie, co spowodowało znaczący spadek szybkości dopasowania.

W celu rozwiązania tego problemu stworzyłem nowy program, który posiada możliwość wykonywania obliczeń wielowątkowych. Został on napisany w języku programowania C++, gdyż w tym języku jest również napisany program LAMMPS, który odpowiadał za obliczenia energii układów składających się na zestaw treningowy. Pomysł samodzielnej implementacji całego potencjału ReaxFF oraz procedur minimalizujących energię potencjalną szybko odrzuciłem ze względu na znacznie większą złożoność tego projektu. Do implementacji obliczeń wielowątkowych wykorzystałem bibliotekę OpenMPI [45].

Zasada działania mojego programu jest w teorii prosta. W przypadku wykorzystania więcej niż jednego rdzenia procesora program wyznacza jeden wątek, który koordynuje całą pracę, a pozostałe wykonują obliczenia. W pierwszym kroku z zestawu treningowego usuwane są duplikaty molekuł (niektóre z nich, np. cząsteczka H_2 , występują wielokrotnie). Następnie, unikalne molekuly są dzielone na poszczególne wątki w taki sposób, aby liczba struktur przypadających na dany wątek była stała. W kolejnym kroku każdy z wątków uruchamia program LAMMPS, który minimalizuje energię molekuł przypisanych danemu wątkowi. Te energie są następnie przesyłane do głównego wątku, który przeprowadza procedurę dopasowania.

Szybko okazało się, że taka implementacja była nieco naiwna. Pierwsza wersja mojego programu brała pod uwagę tylko liczbę struktur przypadających na wątek, bez wnikania w ich strukturę. Zdarzało się, że jeden z wątków w sekundę obliczał wszystkich wymagane energie, bo większość przekazanych mu struktur była złożona z kilku molekuł. Tymczasem obliczenia na innym wątku trwały ponad minutę, gdyż każda ze struktur miała kilkadziesiąt atomów. Szybkość obliczeń równoległych zależy od najwolniejszego z wątków, dlatego ważne było wprowadzenie do programu takich zmian, które pozwoliłyby na wyrównanie czasu obliczeń pomiędzy wątkami.

Rozwiązałem ten problem przez modyfikację sposobu podziału struktur pomiędzy wątki. Pierwsza próba, w której struktury były rozdzielane w taki sposób, że

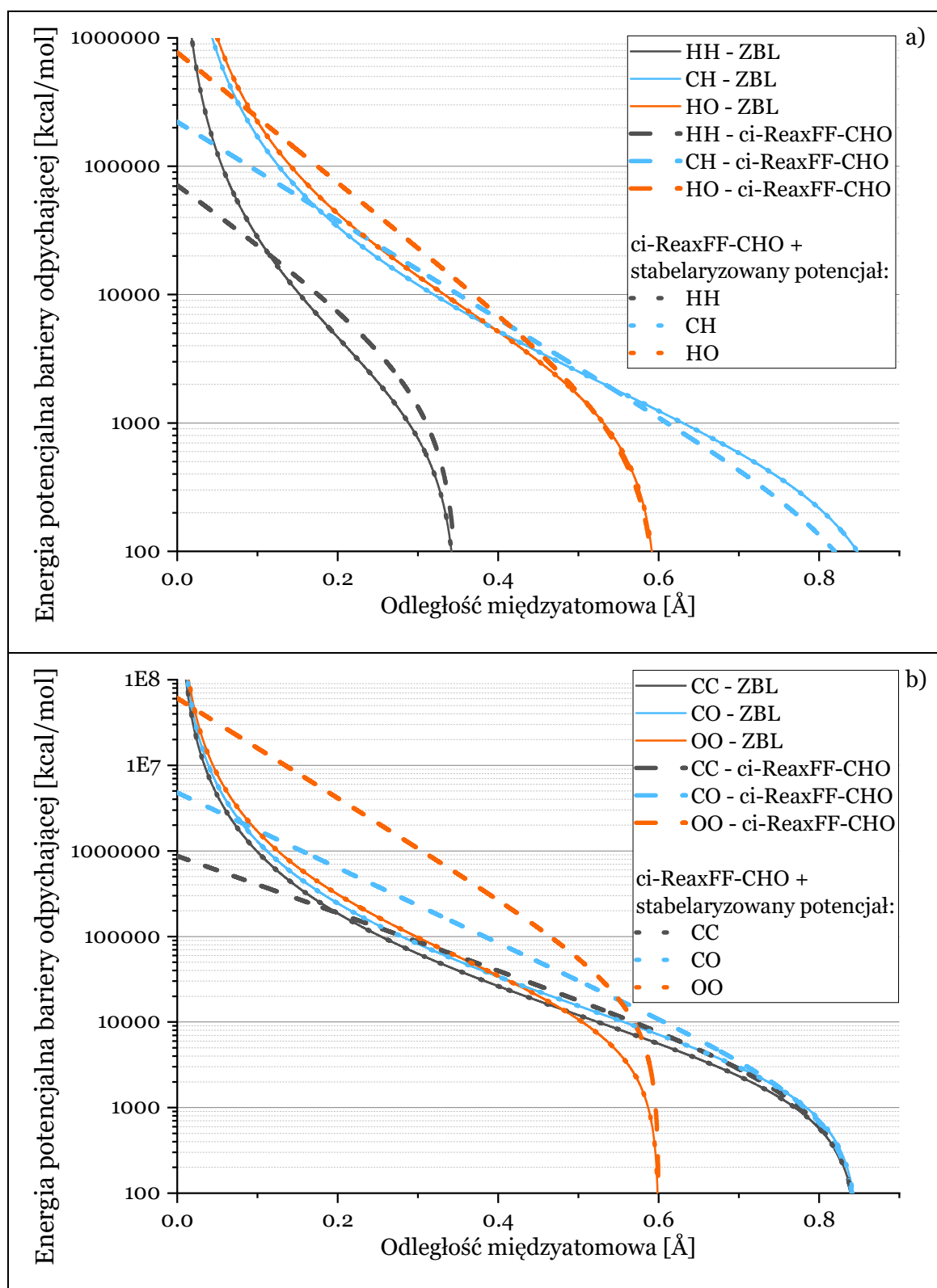
sumaryczne liczby atomów na poszczególnych wątkach były do siebie zbliżone, nie przyniosły spodziewanego przyspieszenia. Działającym rozwiązaniem okazało się wykorzystanie czasu obliczeń. Główny wątek rozdziela struktury w taki sposób, aby sumaryczny czas wykonywania obliczeń znany z poprzedniego kroku był podobny na wszystkich wątkach. Ten algorytm kilkakrotnie przyspieszył obliczenia. Przy wykorzystaniu 100 wątków nowy program jest kilkadziesiąt razy szybszy niż jego szeregową wersję i oryginalny program.

5.4. Testowanie nowego potencjału

Po zakończeniu dopasowania, podobnie jak w przypadku pierwszego pola siłowego, stworzyłem stabelaryzowany potencjał, żeby uzyskać pełną zgodność z potencjałem ZBL na bliskich odległościach. Tabela 7 zawiera zakres regionów spinających dla poszczególnych par pierwiastków. Wykorzystanie dodatkowego potencjału pozwala na zachowanie zgodności z potencjałem ZBL do odległości rzędu setnych części angstrema (Rysunek 29).

Tabela 7 - Zakres regionów spinających wykorzystanych w stabelaryzowanym potencjale dla *ci-ReaxFF-CHO*

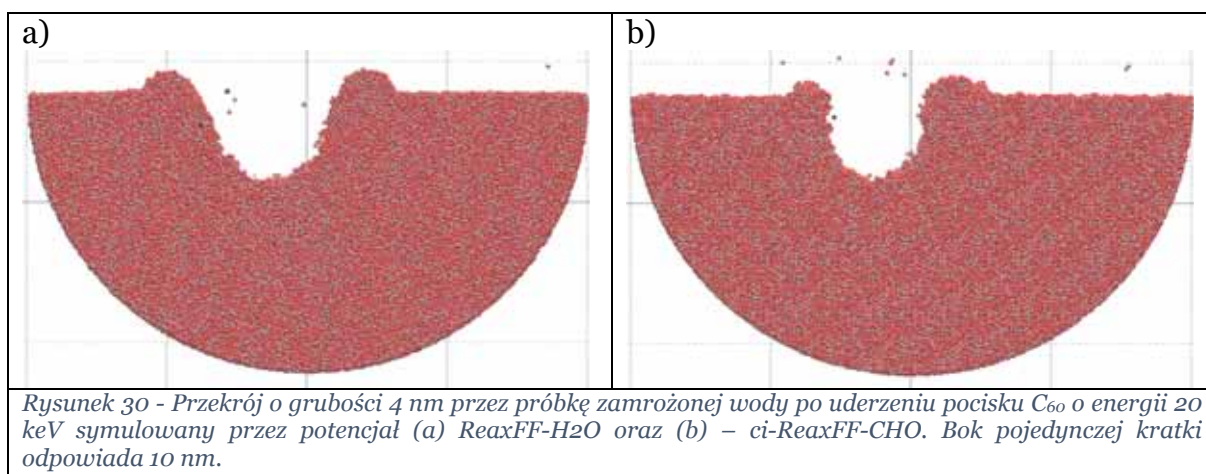
Typ oddziaływania:	Region spinający:	
	Początek: [Å]	Koniec: [Å]
CC	1,00	0,85
HH	0,50	0,35
OO	0,85	0,60
CH	1,10	0,90
CO	1,10	0,85
HO	0,80	0,60



Rysunek 29 - Porównanie blisko-zasięgowych sił odpychających przewidywanych przez potencjał ci-ReaxFF-CHO (kreskowane linie), ci-ReaxFF-CHO + stabelaryzowany potencjał (kropkowane linie) oraz ZBL (ciągłe linie) dla oddziaływań (a) HH (grafitowy), CH (błękitny) i HO (ceglasty) oraz (b) CC (grafitowy), CO (błękitny) i OO (ceglasty).

W celu przetestowania nowego potencjału sprawdziłem gęstość systemów, które nie były częścią zestawu testowego. W ich wypadku średnie odchylenie od danych

eksperymentalnych wyniosło 8% (Tabela 6 – wytłuszczone wyniki). Przeprowadziłem również testowe modelowanie uderzenia pocisku C_{60} o energii kinetycznej równej 20 keV w powierzchnię zamrożonej wody pod kątem 40 stopni od normalnej do powierzchni. Początkowa temperatura układu wynosiła 0K. Dla tej temperatury energia kohezji wynosi 13,0 kcal/mol dla ci-ReaxFF-CHO oraz 15,1 kcal/mol dla ReaxFF-H₂O. Gęstości układów wyniosły, odpowiednio, 0.99 g/cm³ oraz 1.03 g/cm³.



Rysunek 30 przedstawia nałożone na siebie przekroje systemu modelowanego przez potencjał ci-ReaxFF-CHO (niebieski) oraz ReaxFF-H₂O (czerwony) [40], który był stworzony specjalnie do modelowania wody. Ze względu na brak odpowiednich barier odpychających w potencjale ReaxFF-H₂O, stworzyłem stabelaryzowany potencjał, w ten sam sposób jak dla ci-ReaxFF-CHO. Współczynniki rozpylenia wyniosły 90 oraz 71 nm³ dla, odpowiednio, potencjału ci-ReaxFF-CHO oraz ReaxFF-H₂O. Wyższy współczynnik rozpylenia dla nowego potencjału, w porównaniu do ReaxFF-H₂O, wynika z niższej energii kohezji układu w temperaturze 0K.

Dodatkową obserwacją jest fakt, że, dla potencjału ReaxFF-H₂O, współczynnik rozpylenia jest mniejszy pomimo większego krateru. Jest to spowodowane tym, że w przypadku tego potencjału większa (w porównaniu do ci-ReaxFF-CHO) część molekuł znajdujących się pierwotnie w objętości krateru nie została rozpylona, ale wyłącznie przesunięta i utworzyła większą koronę krateru. Także w tym wypadku najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego zachowania jest wyższa energia kohezji układu. Niemniej jednak, powyższe różnice nie są znaczące, szczególnie jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że symulacja dla nowego potencjału trwa ponad dwa razy krócej.

Tabela 8 zawiera porównanie szybkości obliczeń dla potencjału ci-ReaxFF-CHO do zwykłych parametryzacji. Do porównania wybrałem dwie symulacje – modelowanie

gęstości heptan-3-olu oraz opisane wyżej uderzenie pocisku C₆₀ w zamrożoną wodę. Zostały one wybrane ze względu na podobną gęstość systemów przewidywaną przez oba pola siłowe w obydwu przypadkach. Nowy potencjał jest ponad dwa razy szybszy niż poprzednie, co pozwoli w przyszłości na modelowanie większych układów niż do tej pory. To przyspieszenie jest mniejsze niż w przypadku ci-ReaxFF dla węglowodorów, ponieważ dla symulacji z tlenem pojawia się dodatkowy człon – oddziaływania wodorowe, który nie był obliczany w przypadku modelowania układów węglowodorowych. Jest to szczególnie widoczne w symulacji uderzenia pocisku C₆₀ w powierzchnię zamrożone wody, gdzie mamy do czynienia z przynajmniej kilkoma wiązaniami wodorowymi na każdą (małą) molekułę.

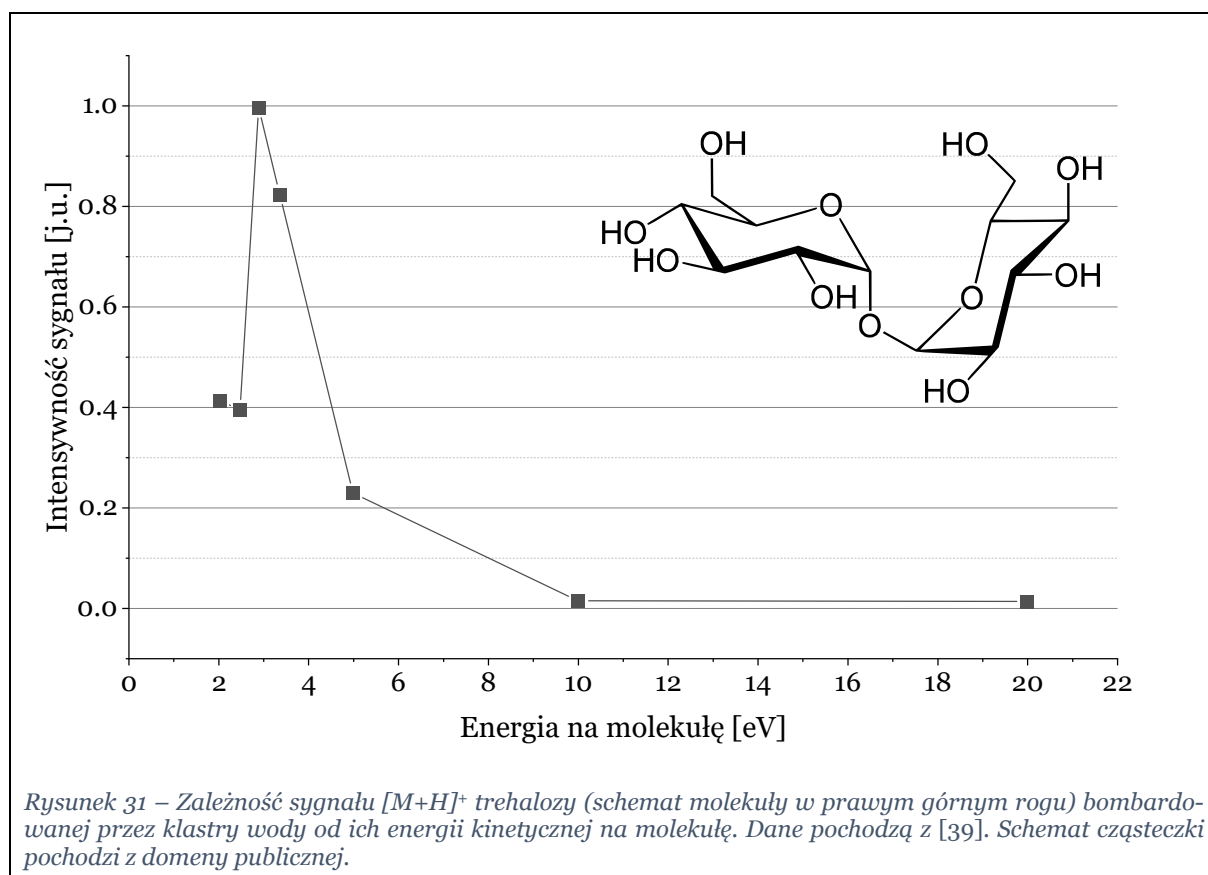
Tabela 8 - Porównanie szybkości symulacji

System	Czas obliczeń [μ s/krok czasowy/atom]		Przyspieszenie
	ci-ReaxFF	ReaxFF	
Heptan-3-ol	8.99	19.18 (ReaxFF-lg)	2.1
Woda+C ₆₀	0.74	1.70 (ReaxFF-H ₂ O)	2.3

6. Rozpylanie materiałów przy pomocy masywnych klastrow wody

Obecnie trwają wzmożone poszukiwania metod zwiększenia prawdopodobieństwa jonizacji w metodzie SIMS. Jak już wspomniałem w Podrozdziale 2.1, jedną z nich jest zmiana używanego pocisku z klastrow argonowych czy C_{60} , na inne, które będą charakteryzowały się wyższą jonizacją. Jednym z takich nowatorskich pocisków są duże klastry wody $(H_2O)_n^+$, gdzie $n \geq 7000$. Idea stojąca za tym pociskiem jest prosta: Znacząca część wykrywanych cząsteczek ma postać jonów molekularnych z dodatkowym protonem ($[M+H]^+$), więc wykorzystanie w pociskach cząsteczek o dużej liczbie atomów wodoru powinno zwiększyć dostępność protonów w miejscu uderzenia.

W tym miejscu muszę dodać, że sytuacja nie jest taka prosta. Przed klastrami wody próbowano eksperymentować z klastrami metanu, które mają dwa razy więcej atomów wodoru na molekułę niż woda. Nie uzyskano jednak znaczącego wzmocnienia sygnału [4]. Dopiero klastry wody okazały się rozwiązaniem. Ich wykorzystanie powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa jonizacji 10-100 razy w stosunku do wiązki C_{60} [39].

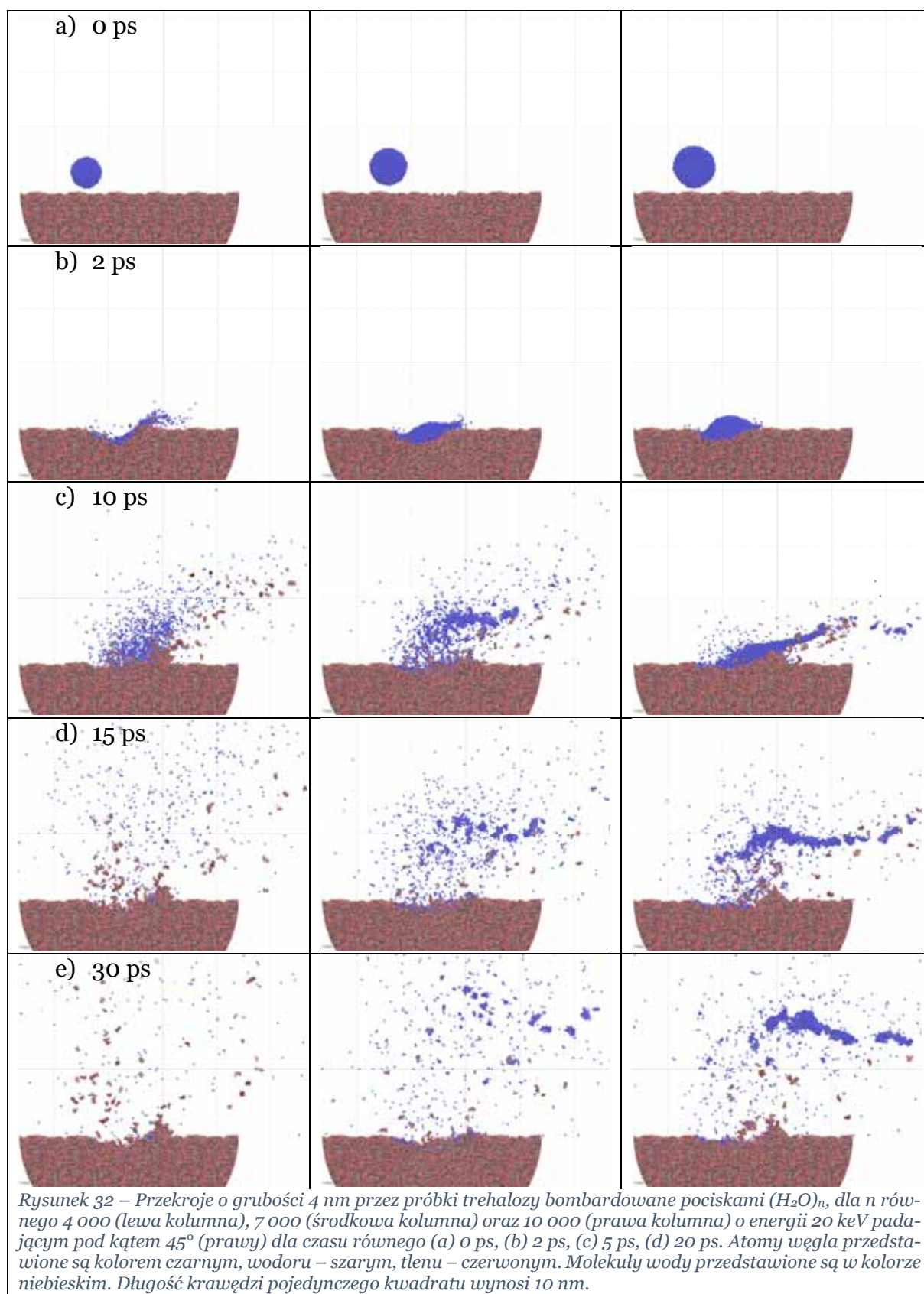


Rysunek 31 – Zależność sygnału $[M+H]^+$ trehalozy (schemat molekuly w prawym górnym rogu) bombardowanej przez klastry wody od ich energii kinetycznej na molekułę. Dane pochodzą z [39]. Schemat cząsteczki pochodzi z domeny publicznej.

Ciekawym aspektem takich klastrow jest fakt, że maksimum wzmocnienia sygnału silnie zależy od energii kinetycznej przypadającej na pojedynczy nukleon [46]. Rysunek 31 przedstawia ten efekt. Widać na nim wyraźne maksimum przypadające na energię równą około 3 eV na molekułę wody lub 0,16 eV na nukleon. Gdy energia kinetyczna pocisku rośnie, efekt wzmocnienia gwałtownie maleje i całkowicie zanika przy energiach kinetycznych na molekułę wody większych od 10 eV. Nie ma danych eksperymentalnych dla energii mniejszą niż 2 eV na cząsteczkę H_2O . Brak jest też przekonującego wyjaśnienia tego zjawiska. Spekuluje się, że w miejscu uderzenia tworzy się „quasi-wodne środowisko”, które miałoby zwiększać prawdopodobieństwo jonizacji [46]. Brak jest w literaturze jakichkolwiek propozycji działania tego mechanizmu, a badania eksperymentalne ograniczają się do wykorzystywania tego efektu wzmocnienia bez próby odpowiedzi na pytanie, jaki mechanizm za nim stoi.

Uzbrojony w nowy potencjał postanowiłem spróbować odpowiedzieć na to pytanie. Przeprowadziłem trzy symulacje uderzenia klastrow wody o energii 20 keV pod kątem 45° w podłoże złożone z trehalozy. Do modelowania wybrałem trzy rozmiary pocisków klastrowych, zawierających 4 000, 7 000 oraz 10 000 molekuł wody, co odpowiada energii na cząsteczkę wody równej odpowiednio, 5, 2,85 oraz 2 eV. Dokładnie takie układy były badane eksperymentalnie [39]. Szczegóły ustawień symulacji znajdują się w podrozdziale 8.3.

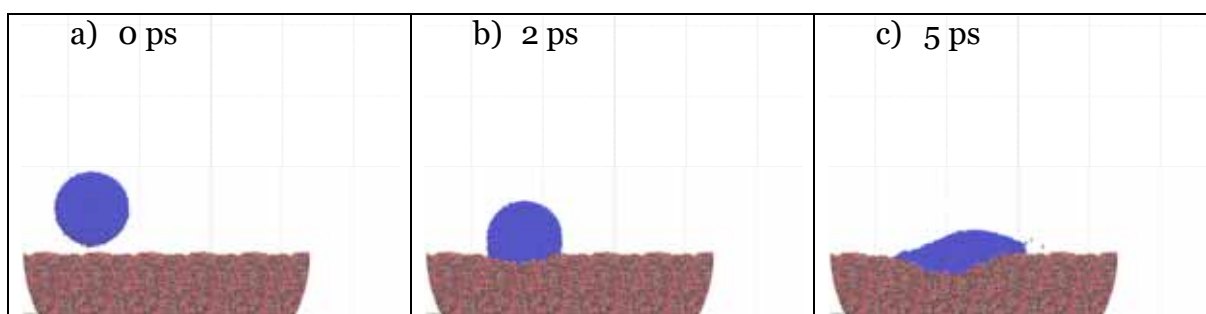
6.1. Porównanie przebiegu symulacji

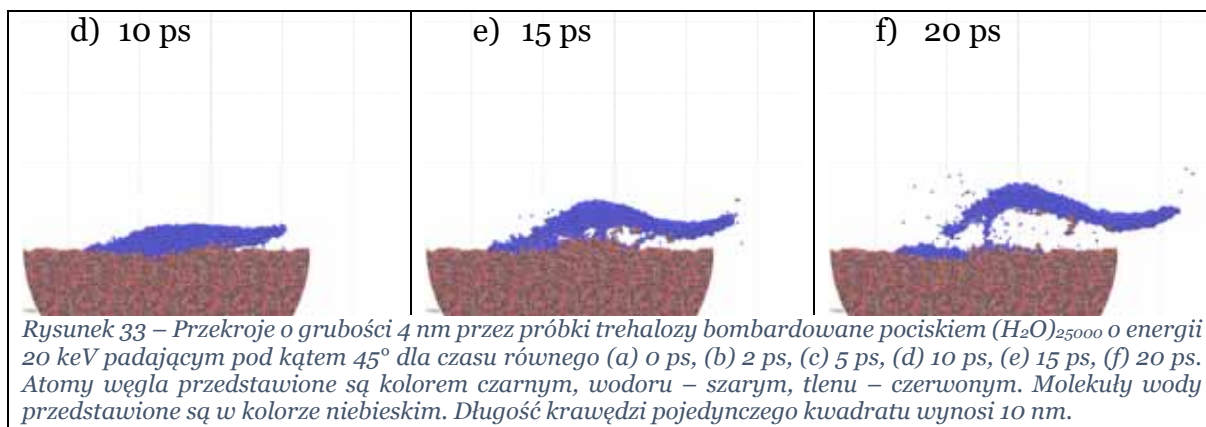


Rysunek 32 przedstawia ewolucję układów w trakcie bombardowania. W przypadku najmniejszego z klastrów symulacja wygląda podobnie, jak w przedstawianym w Rozdziale 4 modelowaniu uderzenia klastra argonu. W obu przypadkach pocisk zagłębia się w próbkę i „wymywa” część molekuł podłoża. Reszta pocisku klastrowego ulega powolnemu rozproszeniu, któremu towarzyszy emisja molekuł trehalozy pod małymi kątami. Nie pojawia się tutaj żaden nowy mechanizm, co potwierdzają badania eksperymentalne, które nie wskazują znaczącego wzmocnienia sygnału dla tego pocisku klastrowego.

W przypadku klastra $(\text{H}_2\text{O})_{7000}$ sytuacja wygląda inaczej i znacznie bardziej interesująco. Po uderzeniu pocisk nie rozpada się całkowicie na pojedyncze cząsteczki, ale część z nich pozostaje spójna, tworząc nanokrople wody. Część z takich nanokropeli porywa ze sobą molekuły podłoża i wraz z nimi ulega rozpyleniu. Dalsze zwiększanie rozmiaru klastra do 10 000 molekuł powoduje, że około 1/3 całego klastra po uderzeniu pozostaje spójna i jako jedna całość unosi się ku górze. Tutaj widać, dlaczego tak ważna była poprawna wartość energii kohezji wody przewidywana przez nowy potencjał. Gdyby jej wartość była zaniżona, klaster rozpadłby się na pojedyncze molekuły, tak jak ma to miejsce w przypadku klastrów argonu, którego atomy są ze sobą bardzo słabo związane.

Można się spodziewać, że dalsze obniżanie energii pocisku na molekułę poprzez zwiększanie jego rozmiaru będzie prowadziło do coraz mniejszego rozpadu klastra w wyniku uderzenia. Rzeczywiście, przeprowadzona przeze mnie symulacja dla pocisku złożonego z 25 000 molekuł wody pokazuje, że praktycznie cały klaster pozostaje spójny i nie tyle rozpyła on molekuły podłoża, co je w sobie rozpuszcza.





6.2. Mechanizmy rozpylania

Powyższe symulacje pokazują, że rzeczywiście sposób rozpylania trehalozy zmienia się w zależności od energii na molekułę w klastrze wody. Dla największego z modelowanych pocisków klastrowych nie można już właściwie nawet mówić o rozpylaniu, gdyż w tym wypadku molekuły podłoża są wyłącznie „wsysane” do jego wnętrza. Klaster nie ulega znaczącemu rozpadowi i jako praktycznie jedna całość odbija się od powierzchni próbki.

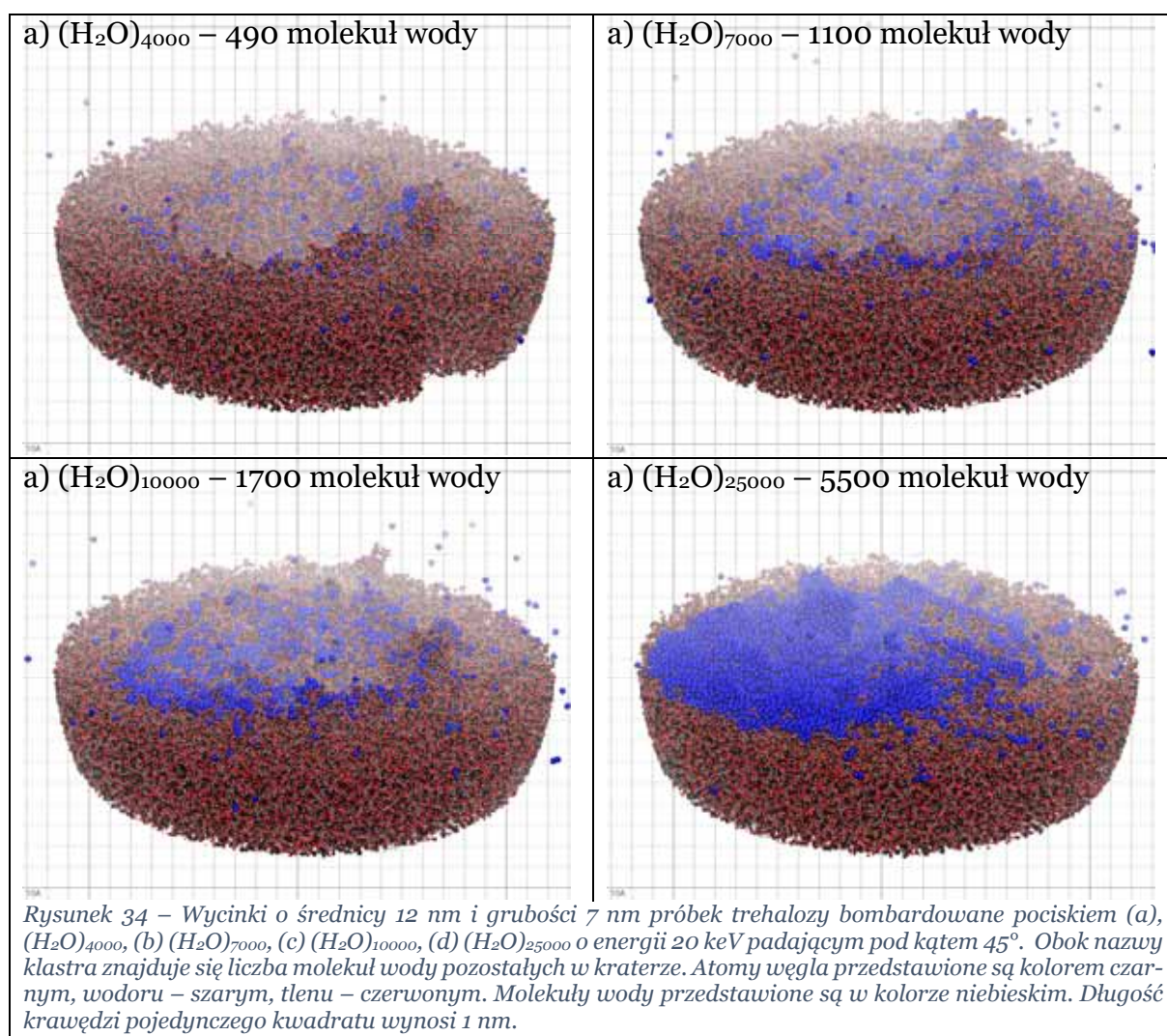
Gdy klaster staje się mniejszy (przy stałej energii kinetycznej całego pocisku) i rośnie jego energia kinetyczna na molekułę, coraz większa część cząsteczek wody ulega rozproszeniu. W przypadku pocisku $(\text{H}_2\text{O})_{10000}$ tylko około jedna trzecia całości pocisku pozostaje spójna. Rośnie liczba rozpylonych molekuł podłoża, dodatkowo znaczna ich część jest emitowana wraz ze związanymi oddziaływaniami wodorowymi cząsteczkami wody. Klaster $(\text{H}_2\text{O})_{7000}$ rozpada się wyłącznie na pojedyncze molekuły oraz nanokrople, bez jednego dużego skupiska molekuł wody. W dalszym ciągu większość rozpylonych molekuł trehalozy jest emitowana wraz z przynajmniej jedną towarzyszącą cząsteczką wody, która pozostaje w bliskiej odległości aż do końca modelowania.

W trakcie symulacji nie zaobserwowałem reakcji pomiędzy rozpyloną molekułą trehalozy i wody. Jednakże czas mojego modelowania wynosił jedynie 50 ps, podczas gdy czas lotu cząstek z próbki do detektora wynosi co najmniej XX (mili/mikrosekundy?). Dodatkowo, żaden klasyczny potencjał nie jest w stanie modelować samego zjawiska jonizacji, więc nawet gdyby do molekuł trehalozy dołączyły się atomy wodoru, to nie byłby to rozstrzygający dowód.

Niemniej jednak, aby doszło do reakcji utworzenia jonu $[\text{M}+\text{H}]^+$ potrzebne są cztery elementy – nienaruszona, rozpylona molekuła trehalozy, źródło atomów wodoru, wystarczająca energia oraz czas. Nie jest znana dokładna struktura jonów

trehalozy $[M+H]^+$. Nie wiadomo, gdzie ten dodatkowy proton się znajduje, więc trudno oszacować energię potrzebną do jego utworzenia z molekuly trehalozy i wody. Zaobserwowane w moich symulacjach, dla klastrow $(H_2O)_{10000}$ oraz $(H_2O)_{7000}$, rozpylone aglomeraty cząsteczek trehalozy i wody spełniają z całą pewnością pozostałe trzy warunki. To sugeruje, że prawdopodobną przyczyną obserwowanego eksperymentalnie wzmocnienia sygnału jest tworzenie się tych jonów już po emisji, w trakcie swobodnego lotu do detektora.

Tego typu aglomeraty nie tworzą się w wyniku uderzenia klastra $(H_2O)_{4000}$, co, moim zdaniem, jest powodem, dla którego sygnał spada wraz ze wzrastającą energią na atom. W tym wypadku mechanizm rozpylania jest podobny jak w przypadku klastrow argonu – cały pocisk ulega rozpadowi na pojedyncze cząstki.



Pozostaje pytanie o losach molekuł wody pozostałych w kraterze. Rysunek 34 przedstawia wycinki układów o średnicy 12 nm i grubości 7 nm wraz z zaznaczonymi

na niebiesko molekułami wody, które pozostały w kraterze po uderzeniu. Wraz ze wzrostem wielkości klastra rośnie liczba cząsteczek wody znajdujących się w kraterze od ok. 490 w przypadku najmniejszego z klastrów do ok. 5500 dla największego. W dwóch najbardziej interesujących przypadkach, dla klastra $(\text{H}_2\text{O})_{7000}$ w kraterze pozostaje około 16% molekuł wody, a dla $(\text{H}_2\text{O})_{10000}$ – 17%. W teorii te cząsteczki również mogłyby reagować z molekułami podłoża, tworząc jony $[\text{M}+\text{H}]^+$, jednak pozostaje problem ich rozpylenia. W badaniach eksperymentalnych wzmocnienie sygnału zaobserwowano dla statycznej wersji metody SIMS, w której jedynie maksymalnie 1% powierzchni ulega bombardowaniu. W związku z tym, prawdopodobieństwo, że dwa pociski klastrowe uderzą w mniej więcej to samo miejsce jest niewielkie. Oznacza to, że nawet jeśli w kraterze tworzą się jony, to szansa na ich rozpylenie jest znikoma. Bardziej prawdopodobny jest mechanizm przedstawiony w niniejszym rozdziale.

Podsumowując, niniejsze badania miały na celu rzucenie odrobiny światła na przyczynę obserwowanego eksperymentalnie wzmocnienia sygnału dla jonów trehalozy $[\text{M}+\text{H}]^+$. Moje symulacje pokazały, że dla klastrów, które wykazują znacznie mocniejszy sygnał, znacząca część molekuł podłoża jest emitowana wraz z towarzyszącymi cząsteczkami wody, które mogą być źródłem wodoru do utworzenia, już po rozpyleniu, wspomnianych jonów.

7. Podsumowanie

Modelowanie metodą dynamiki molekularnej służy do wyjaśniania mechanizmów rozpylania już od ponad 30 lat [47]. Pierwsze z nich były przeprowadzane dla układów niecałych dwóch tysięcy atomów metalu [47], obecnie liczba cząstek w układzie przekracza milion [48]. W związku z tym czas potrzebny na pojedynczą symulację rósł pomimo znacznego wzrostu wydajności obliczeniowej komputerów. Dlatego też w niniejszej pracy doktorskiej obrałem sobie za cel opracowanie szybkiego pola siłowego typu ReaxFF, które będzie przystosowane do symulacji procesów rozpylania układów organicznych złożonych z atomów węgla, wodoru i tlenu.

Ogólny pomysł na stworzenie nowego potencjału powstał w wyniku zaobserwowania, że w przypadku pola siłowego ReaxFF, wartość energii wiązań chemicznych w niewielkim stopniu zależy od oddziaływań elektrostatycznych. Ta obserwacja doprowadziła do powstania potencjału ReaxFF z ładunkami niejawnymi, w którym wkład oddziaływań Coulomba został przeniesiony do innych członów potencjału.

W pierwszym kroku postanowiłem stworzyć pole siłowe wyłącznie dla systemów złożonych z atomów węgla i wodoru, gdyż w ten sposób łatwiej mogłem przetestować, czy sama koncepcja takiego potencjału bez jawnych oddziaływań elektrostatycznych ma sens. Jednak moja praca nie ograniczyła się wyłącznie do skorzystania z gotowego zestawu treningowego. Zamiast tego postanowiłem go rozszerzyć o energię oddziaływań blisko-zasięgowych, która ma krytyczne znaczenie w przypadku symulacji rozpylania.

Dodatkowo, postanowiłem ulepszyć istniejącą parametryzację przez zwiększenie zgodności przewidywań potencjału z doświadczalnymi wartościami gęstości oraz ciepła parowania węglowodorów. Aby tego dokonać rozszerzyłem procedurę dopasowania parametrów o dodatkowy algorytm, który osobno dopasowywał parametry wiążące i niewiążące. Wartości tych drugich były modyfikowane w zależności od wyników symulacji gęstości i ciepła parowania molekuł i polimerów. Dzięki tej metodzie odchylenie od wyników eksperymentalnych było o połowę niższe niż w pierwotnym potencjale. I to pomimo braku jawnych oddziaływań elektrostatycznych!

Nowy, szybki potencjał wykorzystałem do stworzenia rozkładów kątowych molekuł rozpylonych w wyniku bombardowania pociskiem klastrowym Ar_{2000} . Te badania miały na celu poznanie mechanizmu zaobserwowanej eksperymentalnie znaczącej zmiany kierunków rozpylania molekuł wraz ze zmianą padania wiązki pocisków klastrowych z 0° na 15° . Tego typu badania wymagały wielokrotnego powtarzania symulacji w celu zebrania wystarczającej statystyki. Nowy potencjał pozwolił na ponad czterokrotne skrócenie czasu obliczeń (w porównaniu do standardowego potencjału ReaxFF).

Otrzymane przeze mnie rozkłady kątowe były jakościowo zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Moje symulacje pokazały dodatkowo, że znacząca część rozpylonych cząstek jest emitowana w kierunkach bliskich normalnej do powierzchni, czego nie dostrzeżono w badaniach eksperymentalnych ze względu na zastosowany układ doświadczalny. Analiza trajektorii poszczególnych molekuł wykazała, że w tego typu rozpylaniu mamy do czynienia z dwoma osobnymi mechanizmami.

Pierwszy z nich odpowiadał za emisję cząstek pod dużymi kątami polarnymi. W przypadku, gdy wiązka była skierowana pod pewnym kątem do powierzchni, część atomów klastra zagłębiała się pod molekuły podłoża jednocześnie przekazując im swój pęd

w kierunku równoległym do powierzchni. Następnie klaster ulegał rozprężaniu, wypychając molekuł próbki w górę. Jednak z powodu wcześniejszego przekazu pędu wypadkowy polarny kąt emisji był większy niż 30° . Dla uderzenia wzdłuż normalnej do powierzchni to zjawisko nie miało miejsca. Zamiast tego pojawiał się drugi mechanizm rozpylania (obecny w mniejszym stopniu również dla dwóch pozostałych kątów padania pocisku), w którym molekuły były najpierw kompresowane przez atomy klastra, co zwiększało ich fragmentację. Dopiero po rozproszeniu atomów argonu następowała emisja cząsteczek podłoża w kierunkach bliskich normalnej do powierzchni.

Moje symulacje pozwoliły również na sporządzenie zależności energii kinetycznej rozpylonych molekuł od kierunku ich emisji. W przypadku molekuł, które były emitowane blisko normalnej do powierzchni, ich rozkład energii kinetycznej był wąski (o szerokości połówkowej rzędu 1 eV) i praktycznie niezależny od kąta padania pocisku. Sytuacja była odmienna dla cząsteczek rozpylonych pod kątami polarnymi równymi 30° oraz 60° . W ich przypadku rozkład stawał się coraz szerszy wraz z rosnącym kątem padania wiązki. Oznacza to mniejsze przykrywanie się chmury emitowanych molekuł z pulsem lasera wykorzystywanego do post-jonizacji w metodzie SNMS.

Powyższe symulacje nie odpowiadały całkowicie badaniom eksperymentalnym, gdyż ograniczeniem była parametryzacja nowego potencjału tylko dla węgla i wodoru. Dlatego też w następnym kroku postanowiłem rozszerzyć moje pole siłowe o trzeci pierwiastek – tlen. W celu przyspieszenia dopasowania parametrów potencjału napisałem nową wersję programu do ich modyfikacji. W przeciwieństwie do oryginału, był on przystosowany do obliczeń równoległych co pozwoliło na skrócenie czasu dopasowania o ponad rząd wielkości.

Opracowanie nowego potencjału było o tyle trudniejsze, że oddziaływania elektrostatyczne pełnią ważną rolę w energii kohezji molekuł. Ich brak powodował zmniejszenie tej energii o połowę. Na szczęście potencjał ReaxFF posiada osobny człon do modelowania oddziaływań wodorowych, który nie jest zależny od ładunków na atomach. Pozwoliło to na osiągnięcie bardzo dobrej zgodności pomiędzy danymi eksperymentalnymi a przewidywanymi przez potencjał gęstościami oraz energią kohezji w ciekłej i zamrożonej wodzie.

Skoncentrowanie się na wodzie wynikało z odkrycia, że wykorzystanie jej w klastrach zamiast argonu zwiększało ilość wykrywanych po rozpyleniu molekuł o ponad

rzęd wielkości. Co więcej, takie wzmocnienie było widoczne wyłącznie dla pewnego niewielkiego zakresu energii kinetycznych na atom. Naukowcy, którzy odkryli to zjawisko nie zaproponowali przekonującego mechanizmu odpowiadającego za takie zachowanie klastrow wody, poprzestając na stwierdzeniu, że w miejscu uderzenia klastra może tworzyć się częściowo wodne środowisko, które w jakiś sposób miałoby zwiększać prawdopodobieństwo jonizacji.

Postanowiłem zbadać to zjawisko przy pomocy symulacji z wykorzystaniem nowo powstałego potencjału. Tym razem wykorzystałem dokładnie taki sam układ, jak w badaniach eksperymentalnych. Oczywiście, żaden klasyczny potencjał nie jest w stanie modelować zjawiska jonizacji, więc chciałem skoncentrować się na samym mechanizmie rozpylania, spodziewając się, że zaobserwuję znaczące różnice dla różnych rozmiarów klastrow wody.

Rozpylanie przez najmniejszy z nich – $(\text{H}_2\text{O})_{4000}$ – nie różniło się w zasadzie od podobnych symulacji dla klastrow argonu. Po uderzeniu pocisk rozpadał się na chmurę pojedynczych molekuł i część cząsteczek podłoża ulegała rozpyleniu. Była to pozytywna wiadomość, gdyż dla tego klastra nie zaobserwowano znaczącego wzmocnienia sygnału. W przypadku dwóch kolejnych pocisków – $(\text{H}_2\text{O})_{7000}$ oraz $(\text{H}_2\text{O})_{10000}$ – sytuacja wyglądała całkowicie odmiennie. W tych przypadkach większość rozpylonych molekuł trehalozy nie była rozpylona samotnie, ale w ich najbliższym otoczeniu znajdowały się molekuły wody związanej przy pomocy sił wodorowych i van der Waalsa.

Nie zaobserwowałem żadnych reakcji w tak wyemitowanych kompleksach, ale moje symulacje trwały wyłącznie 50ps, podczas gdy czas swobodnego ruchu cząstek od momentu rozpylenia do dotarcia do detektora jest rzędu wielkości dłuższy. Pozwala to przypuszczać, że taka reakcja chemiczna, która prowadziłaby do utworzenia jonu złożonego z molekuły trehalozy z dołączonym protonem jest bardzo prawdopodobna i może odpowiadać za obserwowane eksperymentalnie wzmocnienie sygnału. Hipotezę o tworzeniu się jonów w obrębie krateru można odrzucić, gdyż obserwowany wzrost liczby wykrywanych cząsteczek jest widoczny również w statycznej odmianie metody SIMS, gdzie mniej niż 1% ulega bombardowaniu. Oznacza to, że prawdopodobieństwo uderzenia dwóch klastrow w to samo miejsce jest niewielkie, a takie zjawisko jest niezbędne, żeby jony powstałe w kraterze mogły ulec rozpyleniu.

Przeprowadziłem również symulację dla jeszcze większego klastra – $(\text{H}_2\text{O})_{25000}$, w którym energia na pojedynczy atom była nawet niższa niż w przypadku eksperymentów. Ten pocisk praktycznie odbija się od powierzchni, porywając ze sobą zaledwie kilka molekuł podłoża. Większość cząsteczek wody po uderzeniu nadal tworzy jedną całość, w której rozpuszczone są rozpylone molekuły trehalozy. Ich liczba jest jednak na tyle niewielka, że, nawet gdyby wszystkie z nich uległy jonizacji, to sumaryczny sygnał obniżyłby się. Takie zjawisko jest również obserwowane eksperymentalnie.

To koniec mojej pracy doktorskiej, ale nie koniec moich badań w tym obszarze. Temat symulacji klastrów wody został tylko rozpoczęty. Pozostaje wiele pytań, z których najciekawsze wydają się dwa: Czy na procesy rozpylania wpłynie wyższa temperatura zarówno układu jak i klastrów? Jak zmiana szorstkości powierzchni wpłynie na stopień fragmentacji molekuł i kierunki ich emisji? Na te pytania postaram się odpowiedzieć w trakcie mojej dalszej pracy naukowej. Dodatkowym celem jest rozszerzenie mojego potencjału o azot, co umożliwi symulowanie peptydów a nawet białek. Możliwości rozszerzenia mojej pracy jest wiele, a doba ma tylko 24 godziny...

8. Dodatek I – protokoły symulacyjne

8.1. Opracowanie potencjału ci-ReaxFF-CH

8.1.1. Energia aktywacji procesu pyrolizy

3.2.1.1. JP-10

Do przeprowadzenia symulacji pyrolizy wykorzystałem procedurę opisaną w [32]. Przygotowałem prostopadłościenny układ symulacyjny o rozmiarach 3.6 x 3.6 x 1.8 nm z umieszczonymi w nim 40 molekułami JP-10. Następnie system był modelowany z termostatem Nosé-Hoovera w 1500K przez 10 ps. Podczas tej symulacji żadna z molekuł nie uległa rozpadowi. Z końcowej części symulacji wybrałem dziesięć układów, które stały się punktami startowymi do modelowania pyrolizy w temperaturach 2000K, 2100K, 2200K, 2300K, 2400K, 2500K i 2600K przez 50 ps.

Zakładając, że proces pyrolizy jest reakcją pierwszego rzędu, jej stała szybkości k jest równa współczynnikowi kierunkowemu prostej dopasowanej do zależności ilości całych molekuł od czasu [32]. Z drugiej strony stała szybkości reakcji jest opisywana równaniem Arrheniusa [49]:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (13)$$

gdzie:

k – stała reakcji

A – czynnik przedeksponencjalny

E_a – energia aktywacji

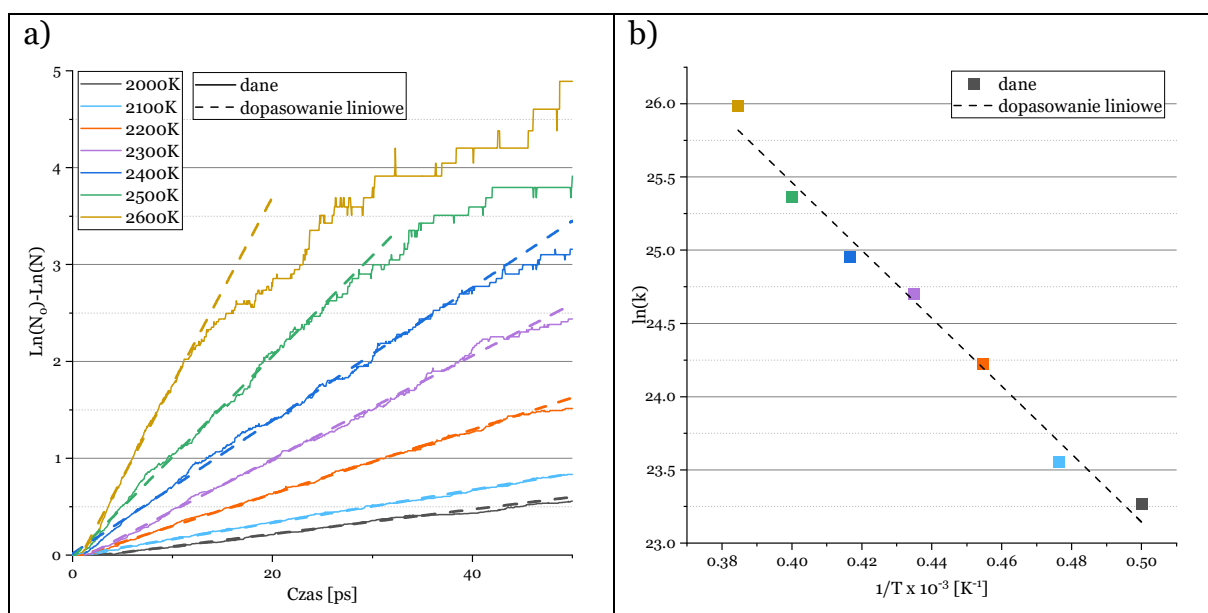
k_B – stała Boltzmanna

T – temperatura

Po objęciu logarytmem obu stron równanie przyjmuje postać:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T}. \quad (14)$$

Znając wartości k dla reakcji przeprowadzonych w kilku temperaturach (T), można obliczyć wartość energii aktywacji (E_a) oraz czynnika przedeksponencjalnego (A) poprzez zastosowanie regresji liniowej.



Rysunek 35 – a) Liczba molekuł JP-10 podczas trwania pyrolizy. Linie przerywane to dopasowania prostych, potrzebnych do obliczenia energii aktywacji i czynnika przedeksponencjalnego. b) Wykres Arrheniusa dla pyrolizy molekuł JP-10.

Rysunek 35a przedstawia uśrednioną zmianę liczby molekuł JP-10 podczas symulacji. Do liniowych fragmentów tych zależności dopasowałem linie proste, których współczynnik kierunkowy wykorzystałem do obliczenia energii aktywacji procesu oraz czynnika przedeksponencjalnego (Rysunek 35b). Tabela 9 zawiera porównanie tych wartości dla potencjału ci-ReaxFF-CH oraz danych eksperymentalnych. Różnica w energii aktywacji wynosi około 25% (20% w stosunku do ReaxFF-2008) i może być związana z mocniejszymi niż w przypadku potencjału ReaxFF-2008 barierami odpychającymi. Różnice w czynniku przedeksponencjalnym wynikają z innej gęstości i temperatur użytych w eksperymencie i symulacjach.

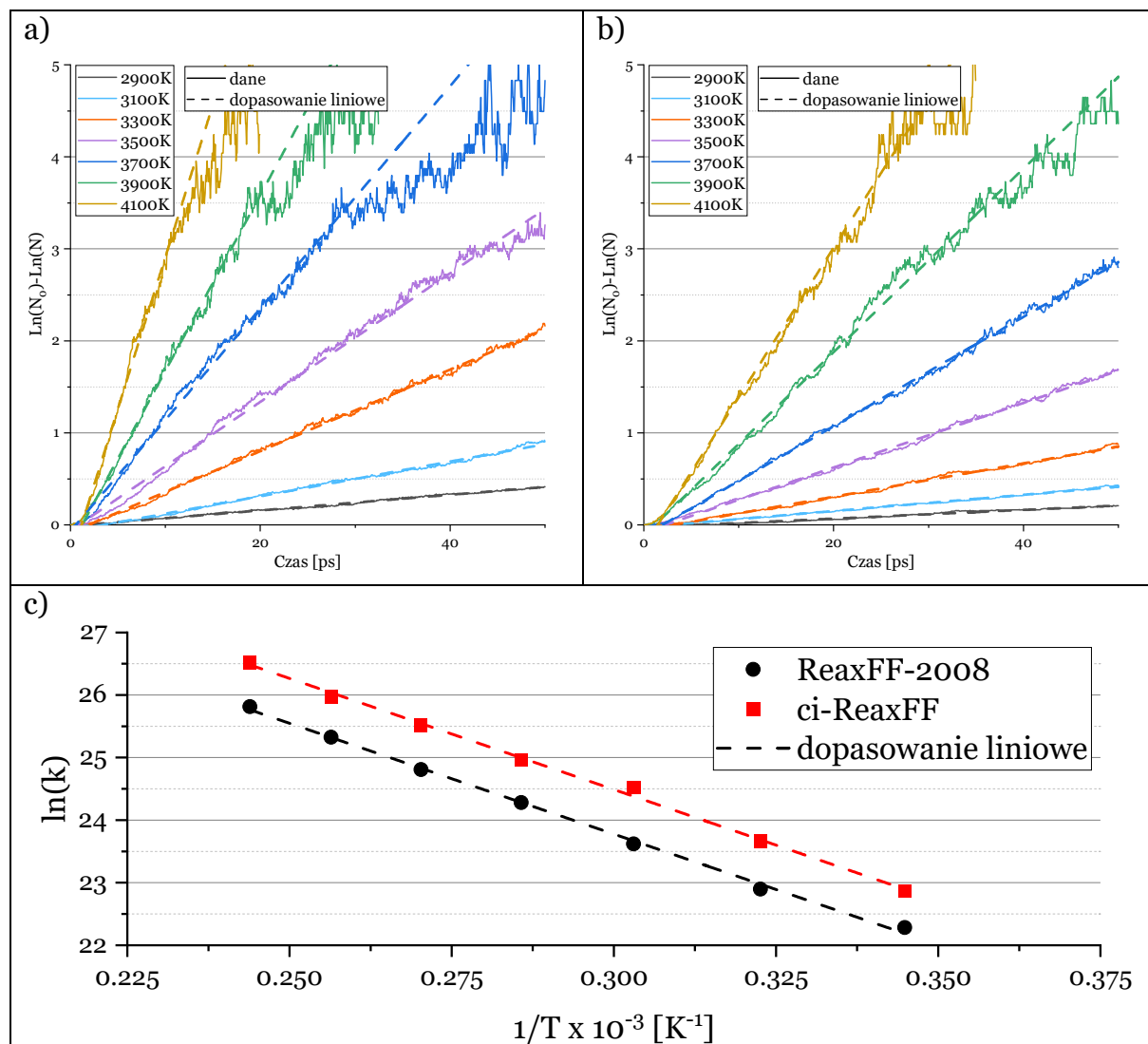
Tabela 9 – Obliczone oraz eksperymentalne wartości energii aktywacji i czynnika przedeksponencjalnego dla procesu pyrolizy molekuł JP-10

	Energia aktywacji [kcal/mol]	Czynnik przedeksponencjalny $\cdot 10^{14} [s^{-1}]$
ReaxFF z ładunkami niejawnymi	46,1±2,7	12,2±4,4
ReaxFF-2008 [32]	58,4	45
Dane eksperymentalne (903-968 K)	62,4	0,57

3.2.1.2. Toluen

Molekuła JP-10 jest cząsteczką bardzo naprężoną, więc chciałem sprawdzić, czy to niedoszacowanie energii aktywacji jest obecne również w przypadku bardziej stabilnych molekuł takich jak tolueń. W tym przypadku układ stanowiło 125 molekuł zamkniętych w periodycznym sześciennym pudełku symulacyjnym o krawędzi 2.8 nm.

Przygotowanie systemu odbyło się podobnie jak dla JP-10. Same symulacje pyrolizy były przeprowadzane w temperaturach 3100, 3300, 3500, 3700, 3900 i 4100K.



Rysunek 36 - Liczba molekuł toluenu podczas trwania pyrolizy przy użyciu potencjału (a) ci-ReaxFF-CH, (b) ReaxFF-2008. Linie przerywane to dopasowania prostych, potrzebnych do obliczenia energii aktywacji i czynnika przedeksponencjalnego. (c) Wykres Arrheniusa dla pyrolizy molekuł toluenu dla obu potencjałów.

W przypadku molekuł toluenu różnica pomiędzy potencjałami w energii aktywacji mieści się w zakresie niepewności pomiarowej. Obie wartości są bliskie danym literaturowym [33, 34]. W przypadku czynnika eksponencjalnego brak jest danych dla tego zakresu temperatur.

Tabela 10 - Obliczone oraz eksperymentalne wartości energii aktywacji i czynnika przedeksponencjalnego dla procesu pyrolizy molekuł toluenu

	Energia aktywacji [kcal/mol]	Czynnik przedeksponencjalny $\cdot 10^{14} [s^{-1}]$
ReaxFF z ładunkami niejawnymi	$70,6 \pm 1,7$	$18,4 \pm 4,4$
ReaxFF-2008	$70,4 \pm 1,4$	$8,7 \pm 1,1$

Dane eksperymentalne (1011-1122K) [33]	73,7	0,0251
Dane eksperymentalne (1130-1167K) [33]	69,2	0,00316
Dane eksperymentalne (1200-1900K) [34]	79,6	8,67

8.1.2. Symulacje gęstości i ciepła parowania

Ciepło parowania (H) można obliczyć korzystając ze wzoru [50]:

$$H = \frac{E_g}{N_g} - \frac{E_c}{N_c} + RT, \quad (15)$$

gdzie:

E_c, N_c – energia potencjalna oraz liczba molekuł dla układu w fazie ciekłej,

E_g, N_g – energia potencjalna oraz liczba molekuł dla układu w fazie gazowej,

R – stała gazowa,

T – temperatura.

W celu obliczenia energii potencjalnych wykorzystano procedurę opisaną w [51]. W symulacjach wykorzystałem termostat Nosé-Hoovera, a w przypadku fazy ciekłej również barostat Nosé-Hoovera. Czas relaksacji dla termostatu był równy 10 fs, a dla barostatu – 100 fs. Każdy system składał się z 256 molekuł z wyjątkiem beta-karotenu, gdzie liczba cząsteczek wynosiła 63 oraz polimerów, gdzie system składał się z trzech łańcuchów złożonych ze stu merów każdy.

Procedura uzyskiwania gęstości oraz energii potencjalnych potrzebnych do obliczenia ciepła parowania jest przedstawiony poniżej. Liczby w nawiasach oznaczają długość symulacji podstawowych/rozszerzonych:

- 1) Przygotowałem molekularne kryształy fcc z tak dużą stałą sieci, żeby molekuly na siebie nie nachodziły (około 10% eksperymentalnej gęstości). Następnie z wykorzystaniem algorytmu sprzężonych gradientów zminimalizowałem energię potencjalną tych układów.
- 2) Układ ulega sprężeniu pod ciśnieniem 10000 atmosfer (6 ps / 100 ps).
- 3) Ciśnienie jest stopniowo zmniejszane do 1 atmosfery (3 ps / 100 ps).
- 4) Układ jest symulowany w danej temperaturze i przy ciśnieniu 1 atm. (24 ps / 1 ns).

- 5) Energia potencjalna (E_c) i gęstość układu są uśredniane podczas dalszej symulacji (10 ps / 3 ns).
- 6) Symulacja fazy gazowej rozpoczyna się od układu stworzonego w punkcie 1 z tą różnicą, że teraz wyłączone są oddziaływania międzymolekularne, co odpowiada nieskończenie rozcieńczonemu gazowi.
- 7) Układ jest symulowany w danej temperaturze (30 ps / 1.2 ns).
- 8) Energia potencjalna układu (E_g) jest uśredniana podczas dalszej symulacji (10 ps / 3 ns).

8.1.3. Obliczenie międzywarstwowej energii kohezji na atom w graficie

Międzywarstwowa energia kohezji na atom jest dana wzorem [52]:

$$E_{coh} = \frac{E_4 - E_3}{N},$$

gdzie: E_3 – energia potencjalna grafitu, E_4 – energia potencjalna grafitu bez oddziaływań międzywarstwowych, N – liczba atomów w układzie. Zaś procedura uzyskania tych wartości wygląda następująco:

- 1) Utworzyłem periodyczny układ grafitu o wymiarach 6x10x4 komórki elementarne.
- 2) Zminimalizowałem energię potencjalną układu z wykorzystaniem algorytmu sprzężonych gradientów.
- 3) Układ jest symulowany z termostatem i barostatem Nosé-Hoovera przy ciśnieniu 1 atm. (50 ps).
- 4) Energia potencjalna układu (E_3) jest uśredniana podczas dalszej symulacji (50 ps).
- 5) Wyłączyłem oddziaływania międzywarstwowe.
- 6) Powtórzyłem punkty 3-4 (bez barostatu) w celu uzyskania energii potencjalnej systemu bez oddziaływań międzywarstwowych (E_4).

8.2. Rozszerzenie potencjału ci-ReaxFF o tlen (ci-ReaxFF-CHO)

8.2.1. Symulacje gęstości i ciepła parowania

Wzór na ciepło parowania można znaleźć w podrozdziale 8.1.2. W porównaniu do poprzedniej procedury wprowadziłem pewne zmiany. Zamiast krótkich i wydłużonych symulacji teraz zastosowałem wyłącznie jeden schemat przedstawiony poniżej:

- 1) Utworzyłem periodyczny układ molekuł w sieci kubicznej o stałej tak dobranej, żeby molekuły na siebie nie nachodziły. Krawędź sześcianu była tak dobrana, że wielkość układu w gęstości eksperymentalnej wynosiła co najmniej 3 nm (czterokrotność promienia odcięcia).
- 2) Układ ulega sprężeniu pod ciśnieniem 1000 atmosfer (20 ps) a następnie jest symulowany przez kolejne 20 ps.
- 3) Układ ulega rozprężeniu do ciśnienia 1 atm. (20 ps).
- 4) Ewolucja układu jest modelowana pod ciśnieniem 1 atm przez 900 ps.
- 5) Energia potencjalna (E_1) i gęstość układu są uśredniane przez 100 ps.
- 6) Wyłączyłem oddziaływania międzymolekularne i symulowałem układ przez 1 ps.

3.2.1.1. Energia potencjalna (E_2) jest uśredniana przez 10 ps.

W przypadku benzenu krok czwarty został wydłużony trzykrotnie, żeby gęstość układu dotarła do wartości równowagowej. Powyższa procedura została również zmodyfikowana dla lodu: Modelowanie rozpoczęło się od układu wody stworzonego w punkcie 5, który był on schładzany do temperatury 77K w ciągu 100 ps. Tak uzyskany system stanowił początek procedury zaczynającej się od kroku piątego.

8.2.2. Symulacje rozpylania

System	Woda
Właściwość systemu	
Kształt	Półkula
Średnica [nm]	40
Liczba atomów	1636012
Grubość warstwy sztywnej [nm]	0,7
Grubość warstwy stochastycznej [nm]	2,5
Pocisk	C ₆₀
Kąt uderzenia [stopnie]	45
Energia kinetyczna [keV]	20
Czas symulacji [ps]	5
Liczba symulacji	1

8.3. Rozpylanie materiałów przy pomocy masywnych klastrów wody

W odróżnieniu od wszystkich innych symulacji rozpylania w tym wypadku masa atomów wodoru wynosi 1,008 amu, gdyż standardowo używana wartość 3,024 amu całkowicie zmieniała mechanizm rozpylania – wszystkie klastry wody rozpadały się na pojedyncze molekuły po uderzeniu.

System	Trehaloza
Właściwość systemu	
Kształt	Półkula
Średnica [nm]	40
Liczba atomów	1921479
Grubość warstwy sztywnej [nm]	0,7
Grubość warstwy stochastycznej [nm]	2,5
Pociski	(H ₂ O) ₄₀₀₀ , (H ₂ O) ₇₀₀₀ , (H ₂ O) ₁₀₀₀₀ , (H ₂ O) ₂₅₀₀₀
Kąt uderzenia [stopnie]	45
Energia kinetyczna [keV]	20
Czas symulacji [ps]	50
Liczba symulacji	1

9. Dodatek II – Porównanie opracowanych potencjałów do danych eksperymentalnych

Tabela 11 zawiera porównanie zestawienie energii reakcji chemicznych będących częścią zestawu treningowego. Średnie odchylenie od wartości referencyjnych dla potencjału ci-ReaxFF-CHO wynosi 18%. Dla porównania, średnie odchylenie dla potencjału ReaxFF-2008 wynosi 16%.

Tabela 11 - Porównanie danych referencyjnych [1] do energii przewidywanych przez potencjał ci-ReaxFF-CHO

Dysocjacja wiązania C-H			ci-ReaxFF-CH	ci-ReaxFF-CHO	QM
CH _x (OH) _y (CH ₃) _z → CH _{x-1} (OH) _y (CH ₃) _z + H, gdzie x+y+z=4					
x	y	z			
1	0	3	100.7	98.9	100.7
1	1	2		106.0	95.9
1	2	1		101.2	96.8
1	3	0		44.0	100.0
2	0	2	104.4	103.2	99.1
2	1	1		104.6	98.8
2	2	0		76.7	103.1
3	0	1	106.7	106.4	100.2
3	1	0		96.4	107.0
4	0	0	111.4	110.0	111.6
Dysocjacja wiązania C-OH			ci-ReaxFF-CH	ci-ReaxFF-CHO	QM
CH _x (OH) _y (CH ₃) _z → CH _x (OH) _{y-1} (CH ₃) _z + OH, gdzie x+y+z=4					
x	y	z			
0	1	3		93.4	92.7
0	2	2		106.1	94.5
0	3	1		109.9	100.5
0	4	0		56.6	106.3

1	1	2		94.2	93.9
1	2	1		98.5	95.9
1	3	0		74.4	104.0
2	1	1		91.7	94.3
2	2	0		82.5	95.9
3	1	0		88.1	93.6
Dehydrogenacja			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$C_4H_{10} \rightarrow C_4 + 5H_2$			-182.9	-199.4	-150.2
$CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH=O + H_2$				-56.2	-21.0
$CH_3CH_2CH=O \rightarrow CH_3CH=C=O + H_2$				-53.0	-30.2
$CH_3CH=C=O \rightarrow CH_2=C=C=O + H_2$				-115.5	-80.4
Dysocjacja wiązania C-O			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$H_3COH \rightarrow H_3C + OH$				-88.25	-95.8
$H_2C=O \rightarrow H_2C + O$				-167.96	-172.1
$CO \rightarrow C + O$				-272.85	-256.93
Dysocjacja wiązania C=O			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$(CH_3)_2C=O \rightarrow (CH_3)_2C + O$				148.7	183.7
$CH_3CH=O \rightarrow CH_3CH + O$				173.6	183.2
$H_2C=O \rightarrow H_2C + O$				168.0	180.5
$HOCH=O \rightarrow HOCH + O$				186.9	183.1
$HOC(CH_3)=O \rightarrow HOC(CH_3) + O$				170.5	177.4
$(HO)_2C=O \rightarrow (HO)_2C + O$				152.2	157.9
Dysocjacja wiązania C=C			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$H_2C=CH_2 \rightarrow 2 CH_2$			178.3	169.2	171.1
$HOCH=CH_2 \rightarrow HOCH + CH_2$				173.7	156.1
$HOCH=CHOH \rightarrow 2 CHOH$				144.4	122.7
$(OH)_2C=CHOH \rightarrow (OH)_2C + CHOH$				150.1	91.6
$(OH)_2C=C(OH)_2 \rightarrow 2C(OH)_2$				122.6	52.6
Dysocjacja wiązania O-O			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$HOOH \rightarrow HOO + H$				98.5	89.0
$HOO \rightarrow O_2 + H$				76.8	53.6
$H_3CO-OCH_3 \rightarrow H_3COO + CH_3$				65.8	65.0
$H_3CO-OCH_3 \rightarrow 2 OCH_3$				38.2	35.7
$HO-OCH_3 \rightarrow HO + OCH_3$				42.2	43.9
$HO-OCH_3 \rightarrow HOO + CH_3$				93.6	66.9
$H_3C-O-OH \rightarrow H_3C-O-O + H$				95.9	85.7
$OOO + O \rightarrow 2 O_2$				95.3	107.8
Dysocjacja wiązania C-H			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$H_2CCH=CH_2 \rightarrow H_2C-CH-CH + H$			-90.6	-93.1	-95.5
$H_3COH \rightarrow H_2COH + H$				-96.49	-96.06
$H_2C=O \rightarrow HCO + H$				-86.34	-88.04
$HCOOH \rightarrow HOC=O + H$				-90.21	-96.6
Dysocjacja wiązania H-O			ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
$H_3COH \rightarrow H_3CO + H$				-114.34	-104

HCOOH -> HC-O-O + H		-111.06	-114.6
Inne reakcje	ci-ReaxFF-CH	ci-reaxFF-CHO	QM
H ₂ C=O -> HC-OH		-56.18	-50
HCOOH -> C(OH) ₂		-56.61	-43.4

Tabela 12 - Energie pojedynczego (a), podwójnego (c) i potrójnego (e) wiązania C-C w, odpowiednio, etanie, etenie i etynie oraz energie wiązania C-H w etanie (b), etenie (d) i etynie (f).

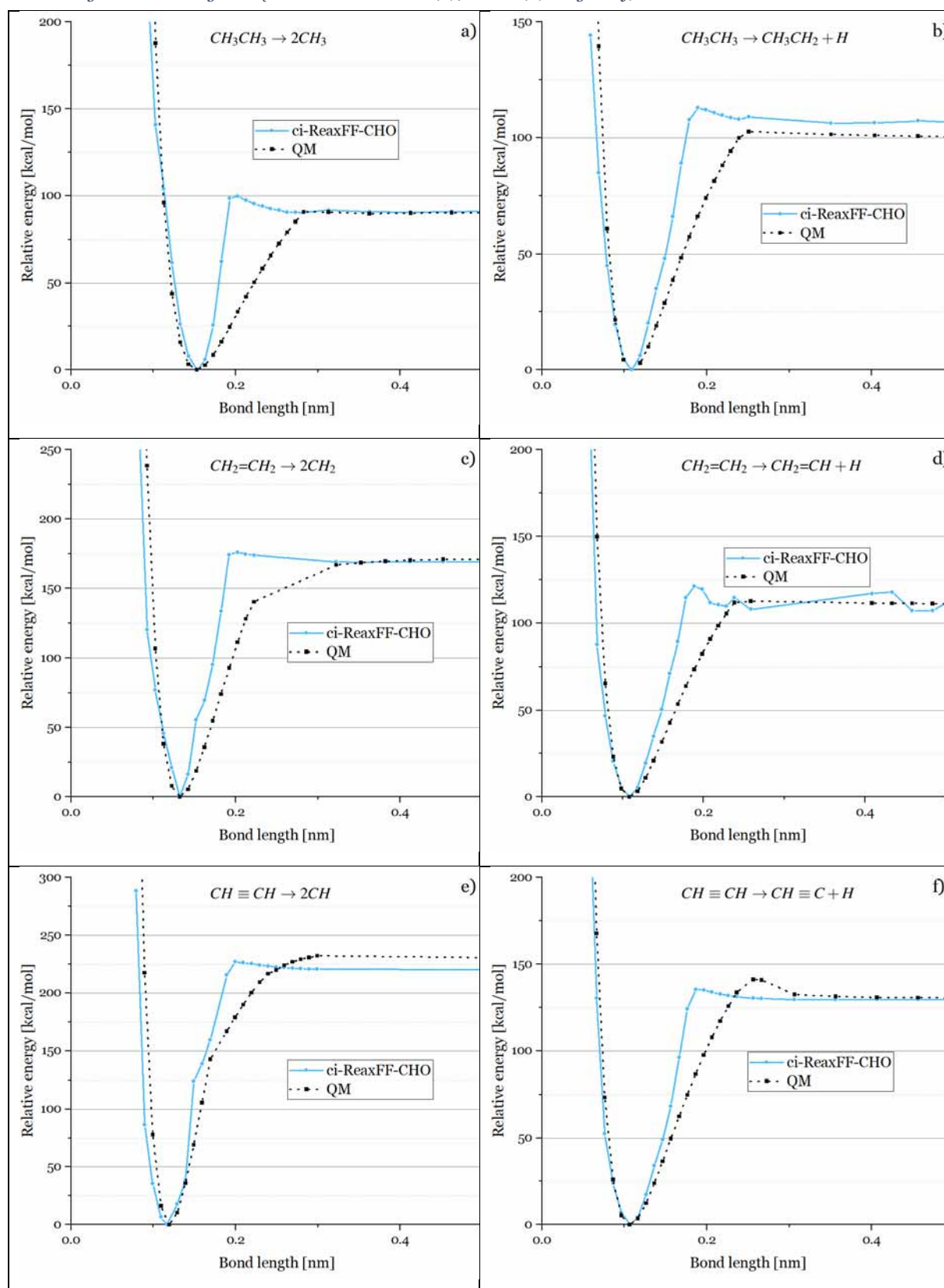


Tabela 13 - Energie wiązania węgiel-wodór w propanie (a, b) oraz pojedyncze (c), podwójne (d) i potrójne (e) wiązanie C-O w, odpowiednio, metanolu, metanalu i tlenku węgla (II), a także wiązanie C-O w CH_3CO .

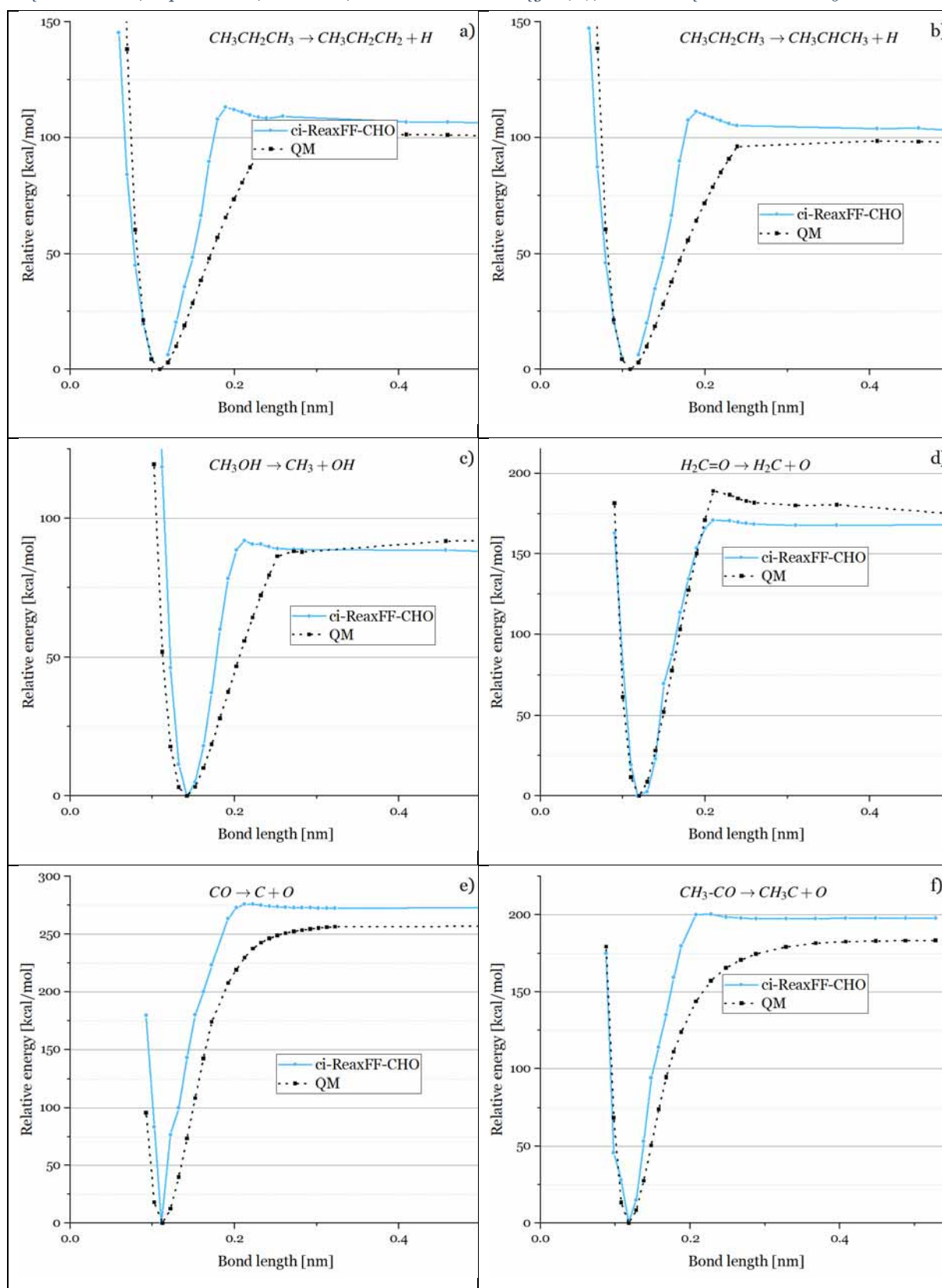


Tabela 14 - Energia wiązania węgiel-węgiel w CH_3CO (a) oraz pojedynczego (b) i podwójnego (b) wiązania O-O w tlenie i nadtlenku wodoru, a także wiązanie O-H w wodzie

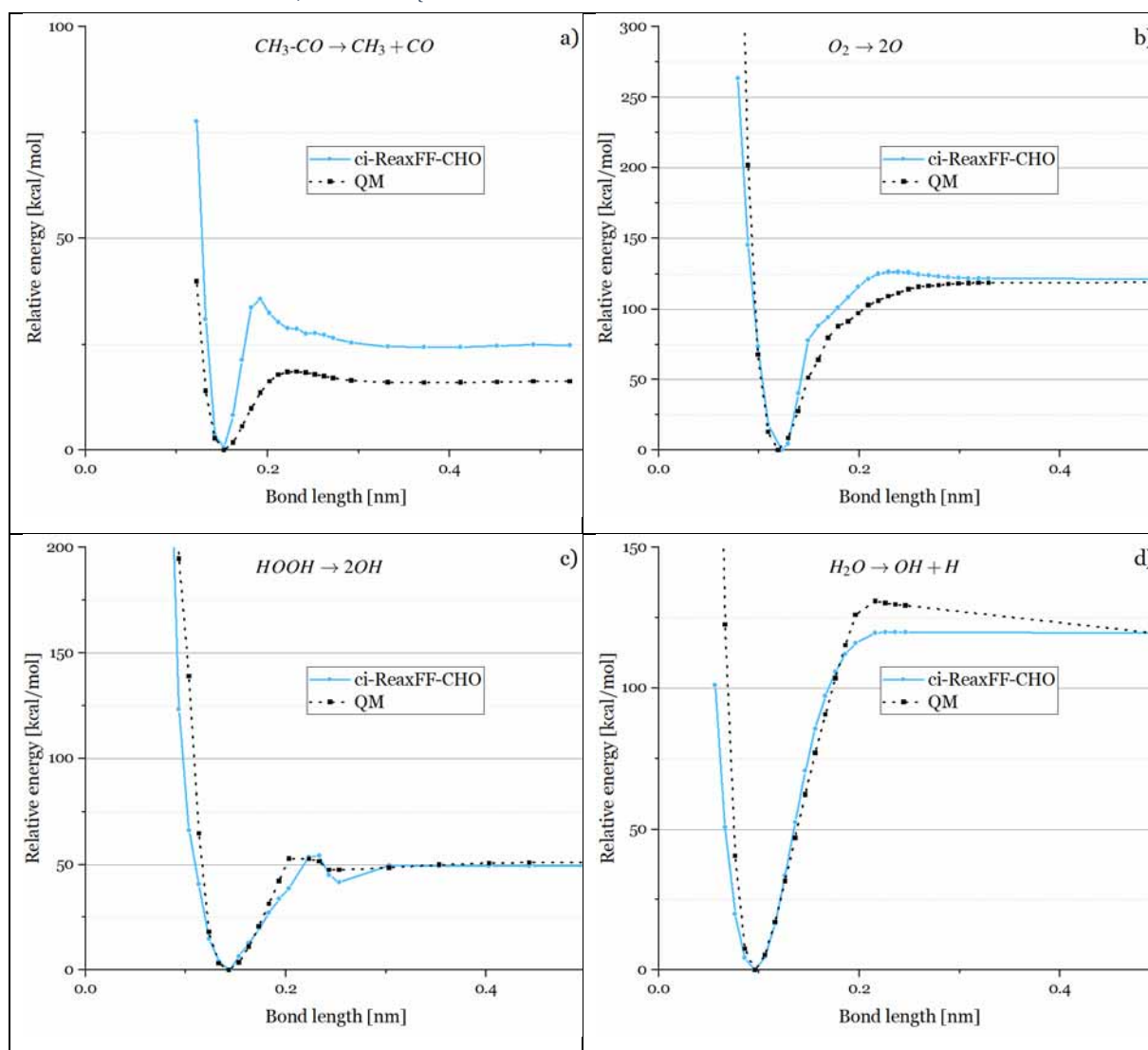


Tabela 15 - Bariery walencyjne C-C-C (a), H-C-H (b), C-C-H (c), C=C-H (d), C-C-O (e), C=C-O (f) w, odpowiednio, propanie, metanie, etanie, etenie, etanolu i etanelu.

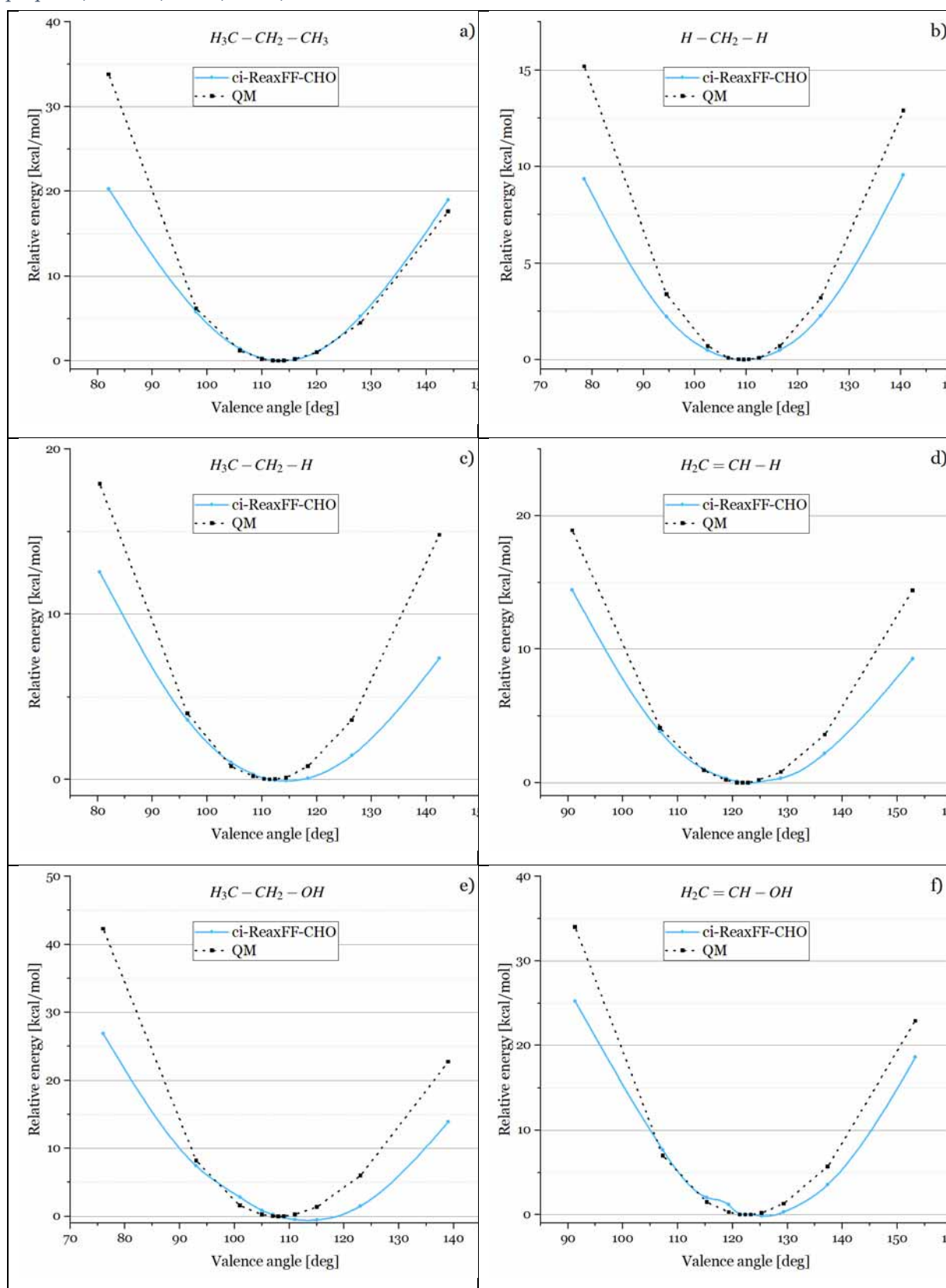


Tabela 16 - Bariery walencyjne C-O-C (a), C-O-H (b), C-O-O (c), H-O-H (d), H-C-O (e), O-C-O (f) w, odpowiednio, eterze dimetylowym, metanolu, wodoronadtlenku metylu, wodzie, metanolu i metanodiolu.

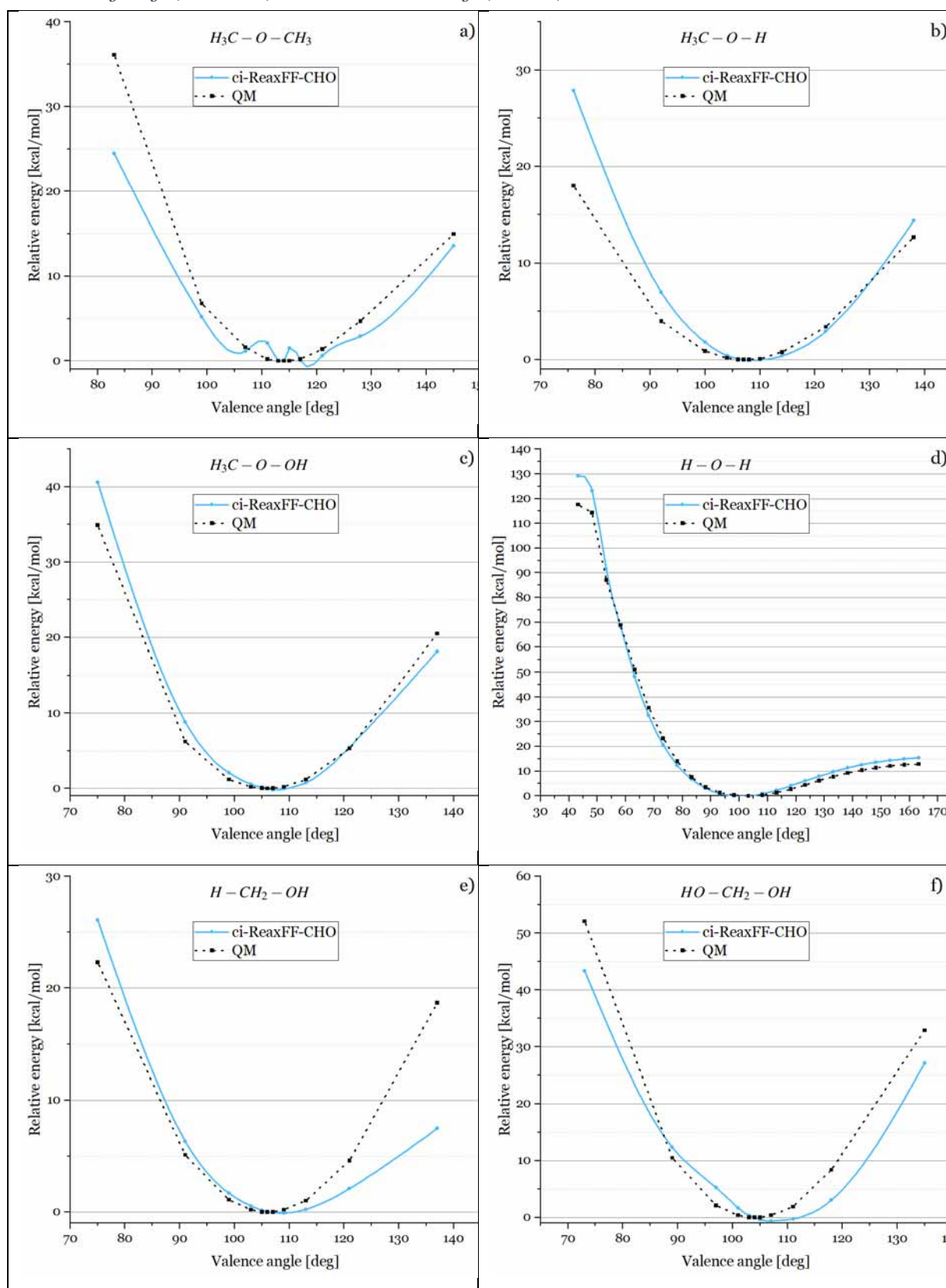


Tabela 17 - Bariery walencyjne $O=C-C$ (a), $O=C-H$ (b), $O=C-O$ (c) w, odpowiednio, etanalu, metanalu i kwasie mrówkowym.

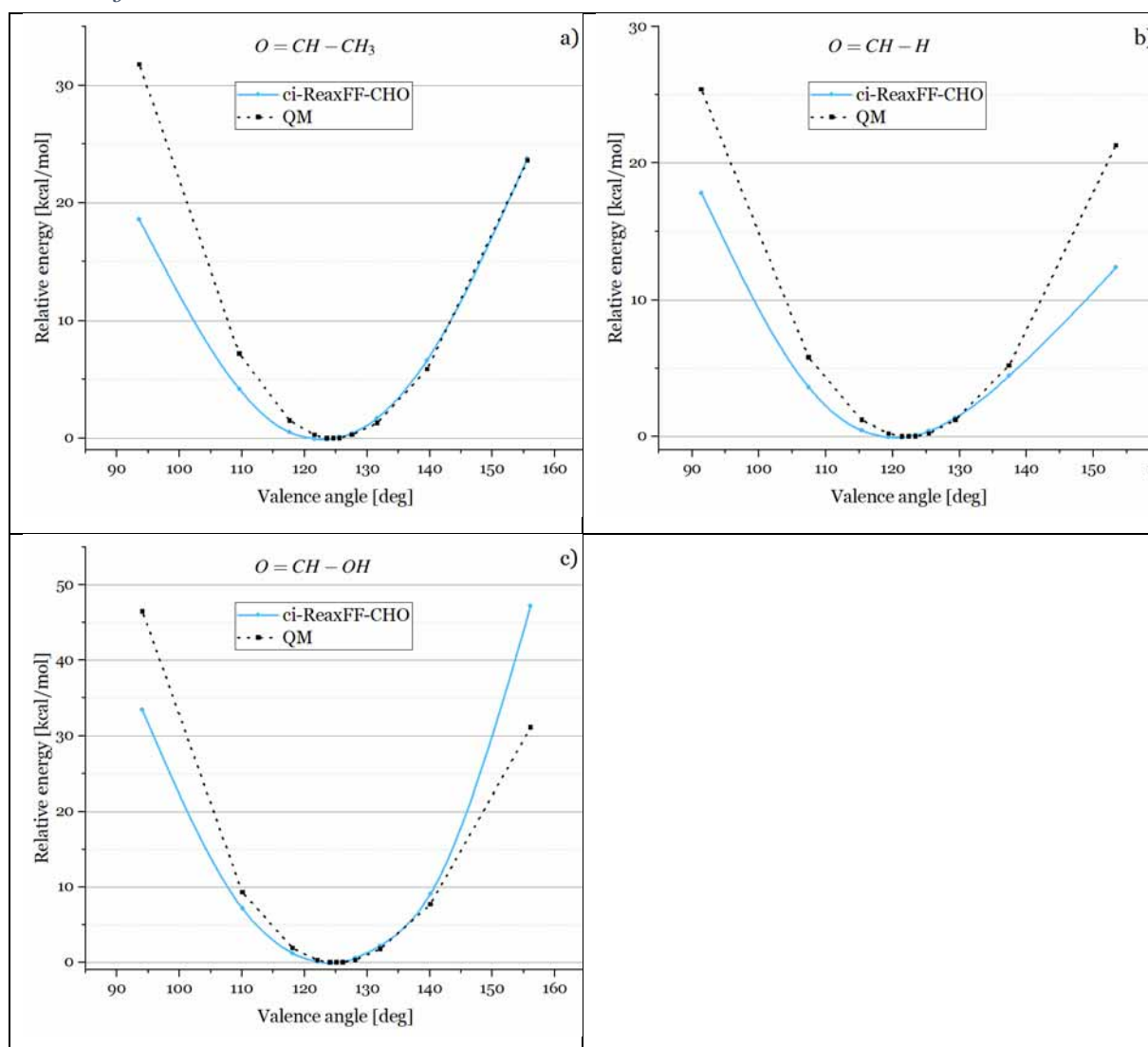


Tabela 18 - Bariery torsyjne C-C-C-C (a), C=C-C-C (b), C-C=C-C (c), C=C-C=C (d), C-C-C-H (e), C=C-C-H (f) w, odpowiednio, butanie, but-1-enie, but-2-enie, but-1,3-dienie, propanie i propenie.

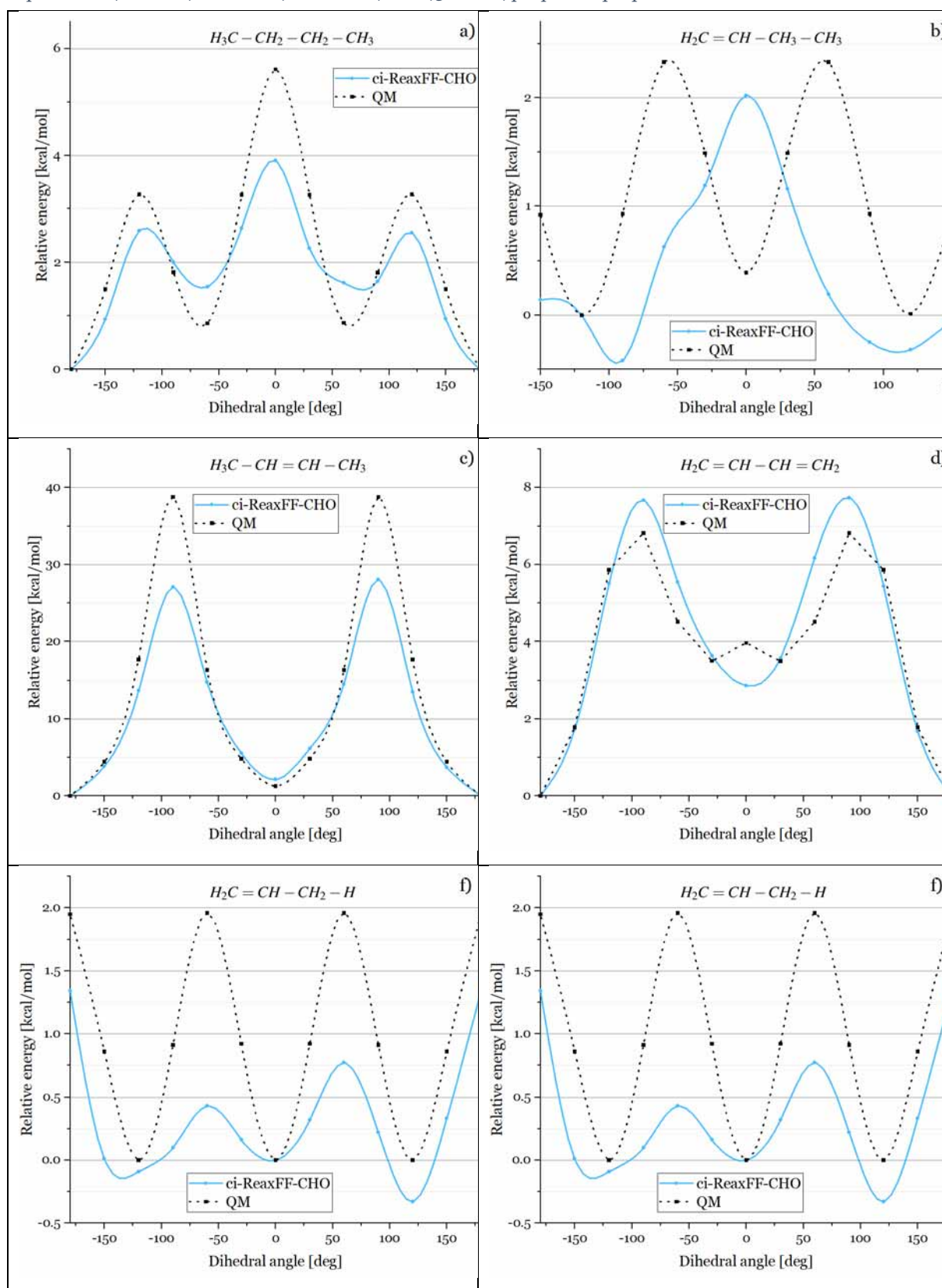


Tabela 19 - Bariery torsyjne C-C=C-H (a), C-C-C-O (b), C=C-C-O (c), C-C-C=O (d), C-C=C-O (e), C=C-C=O (f) w, odpowiednio, propenie, propanolu, prop-2-enolu, propanalu, prop-1-enolu, prop-2-enalu.

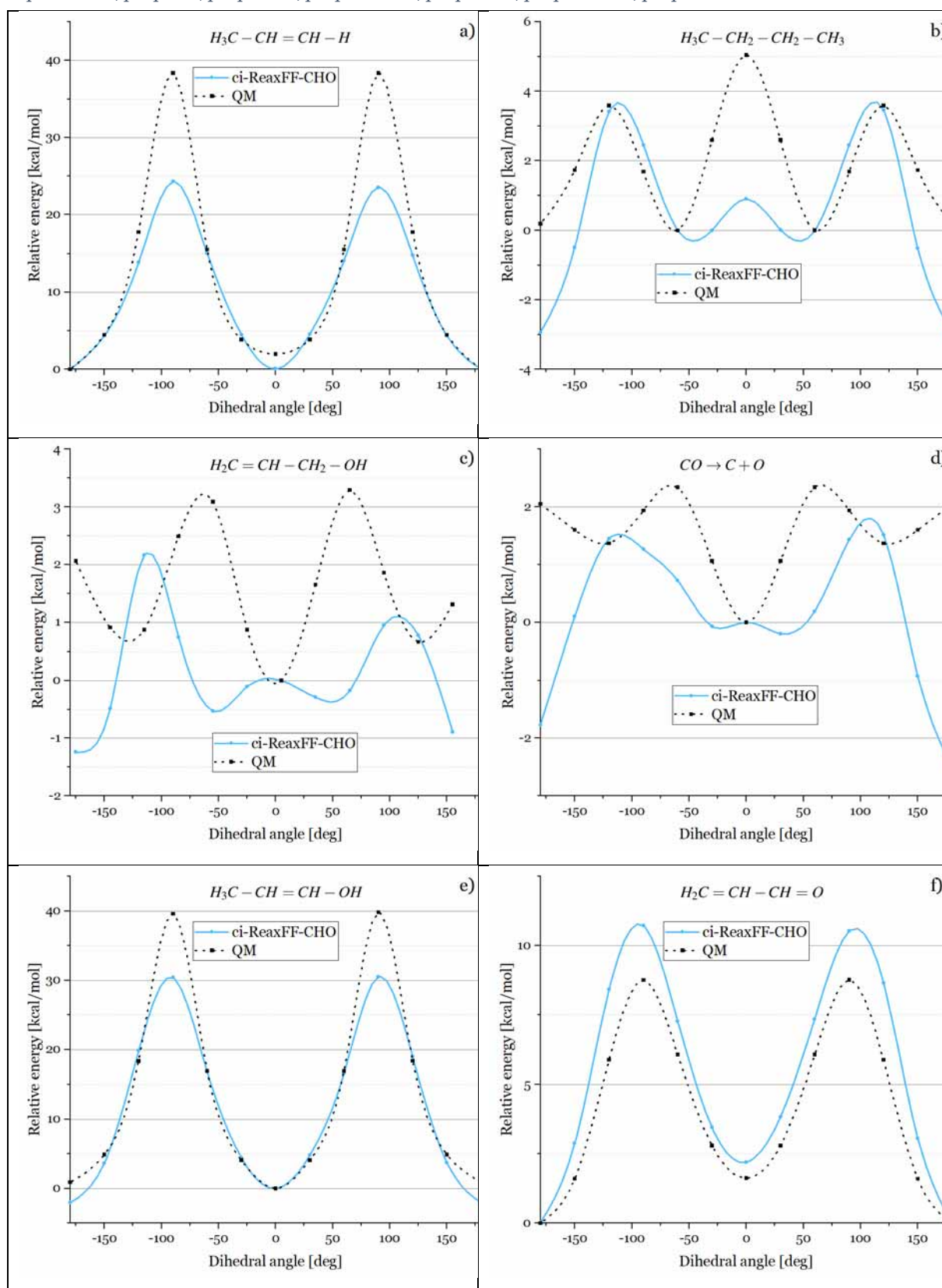


Tabela 20 - Bariery torsyjne C-C-O-C (a), C=C-O-C (b), C-C-O-H (c), C=C-O-H (d), C-O-C-O (e), C-O-C=O (f) w, odpowiednio, eterze etylu metylu, metoksyetenie, etanolu, etenalu, metoksymetanolu, mrówczanie metylu.

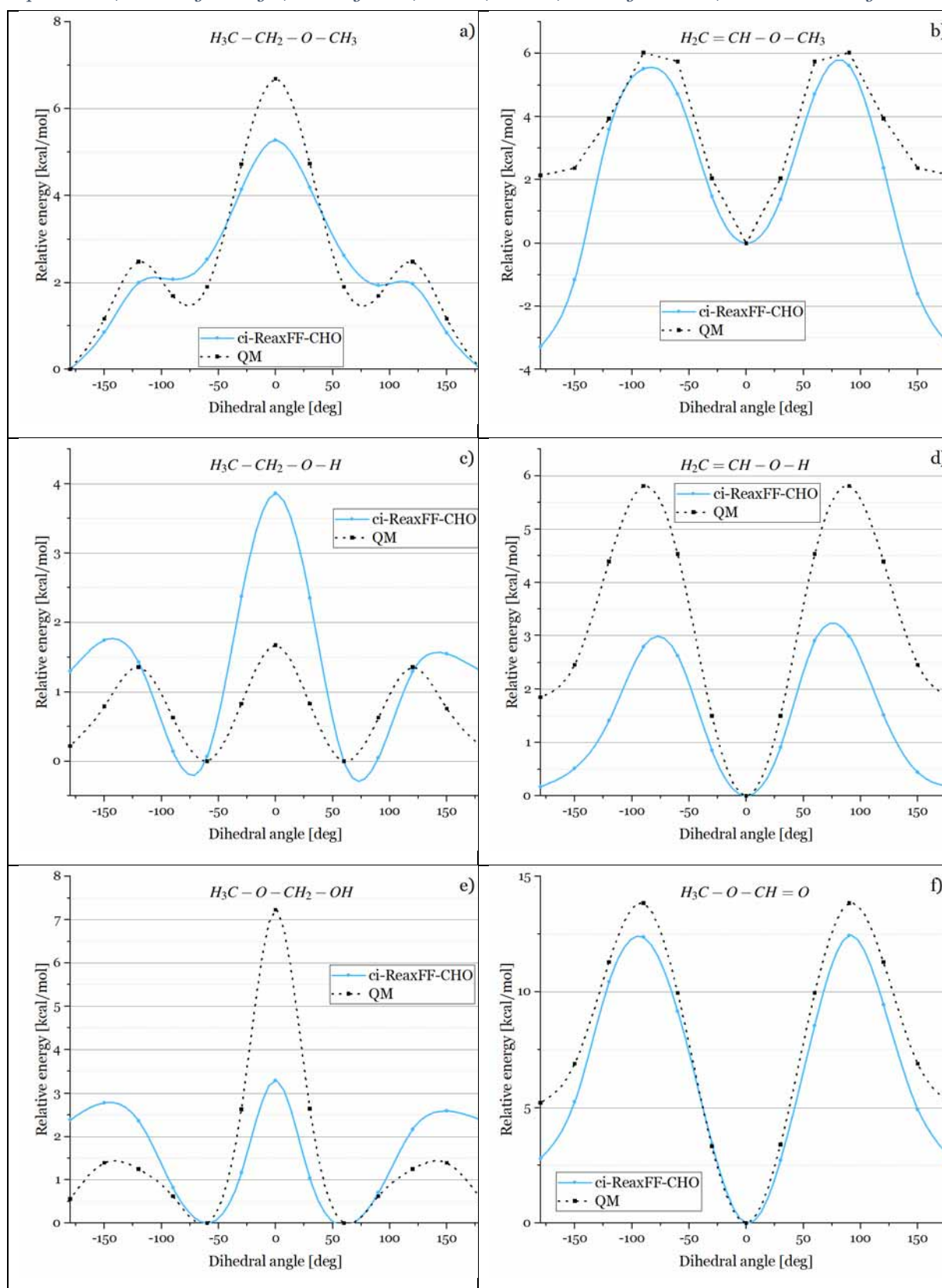


Tabela 21 - Bariery torsyjne C-O-C-H (a), C-O-O-C (b), C-O-O-O (c), O-O-O-O (d), H-C-C-H (e), H-C=C-H (f) w, odpowiednio, eterze dimetylu, nadtlenu dimetylu, hydroksynadtlenek metylu, hydroperoksyhydroperoksyd, etanie i etenie.

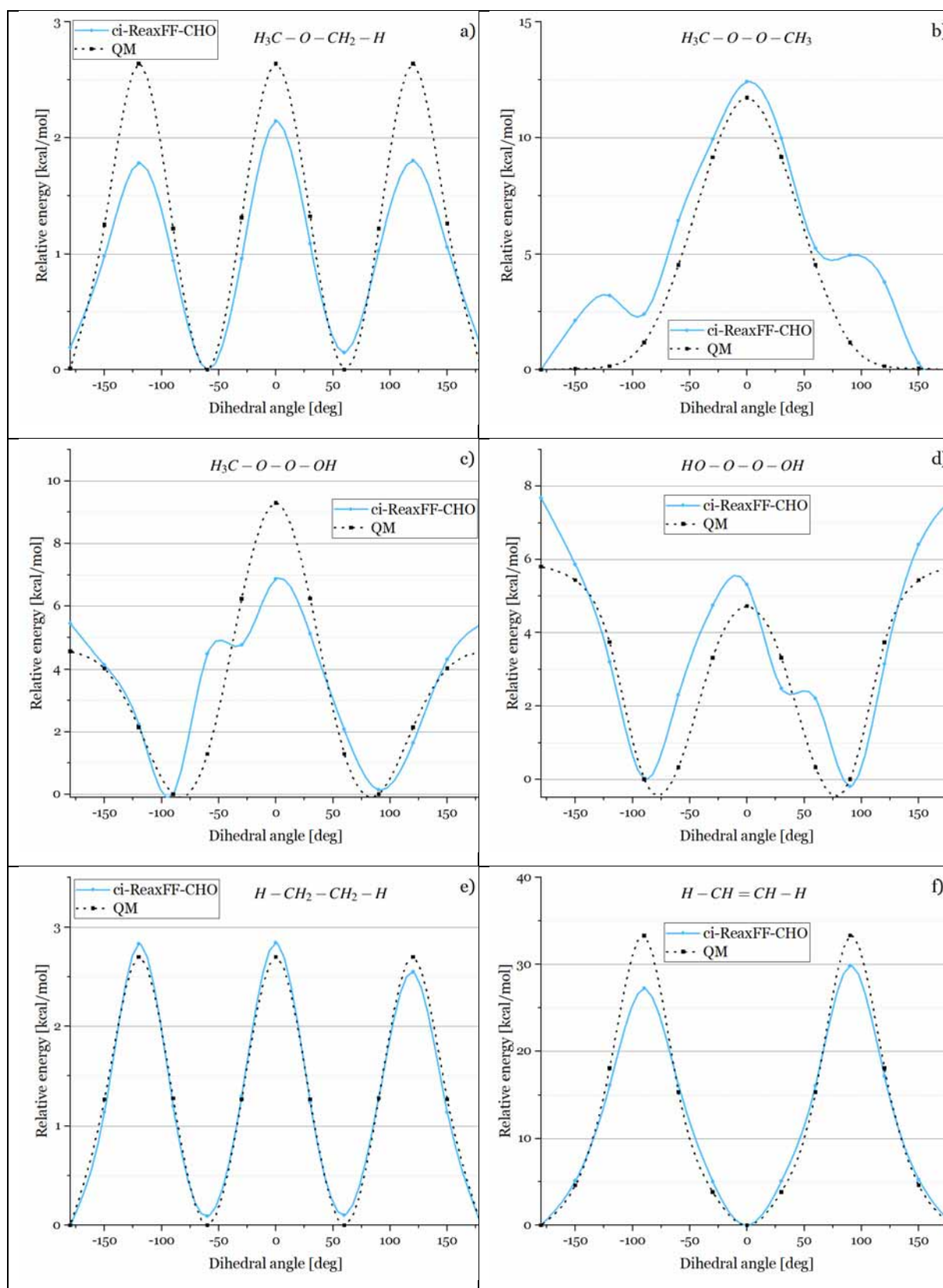


Tabela 22 - Bariery torsyjne $H-C-C-O$ (a), $H-C=C-O$ (b), $H-C-O-H$ (c), $H-C-O-O$ (d), $H-O-C-O$ (e), $H-O-C=O$ (f) w, odpowiednio, etanolu, etenolu, metanolu, nadtlenu metylu, metanodiolu i kwasie mrówkowym.

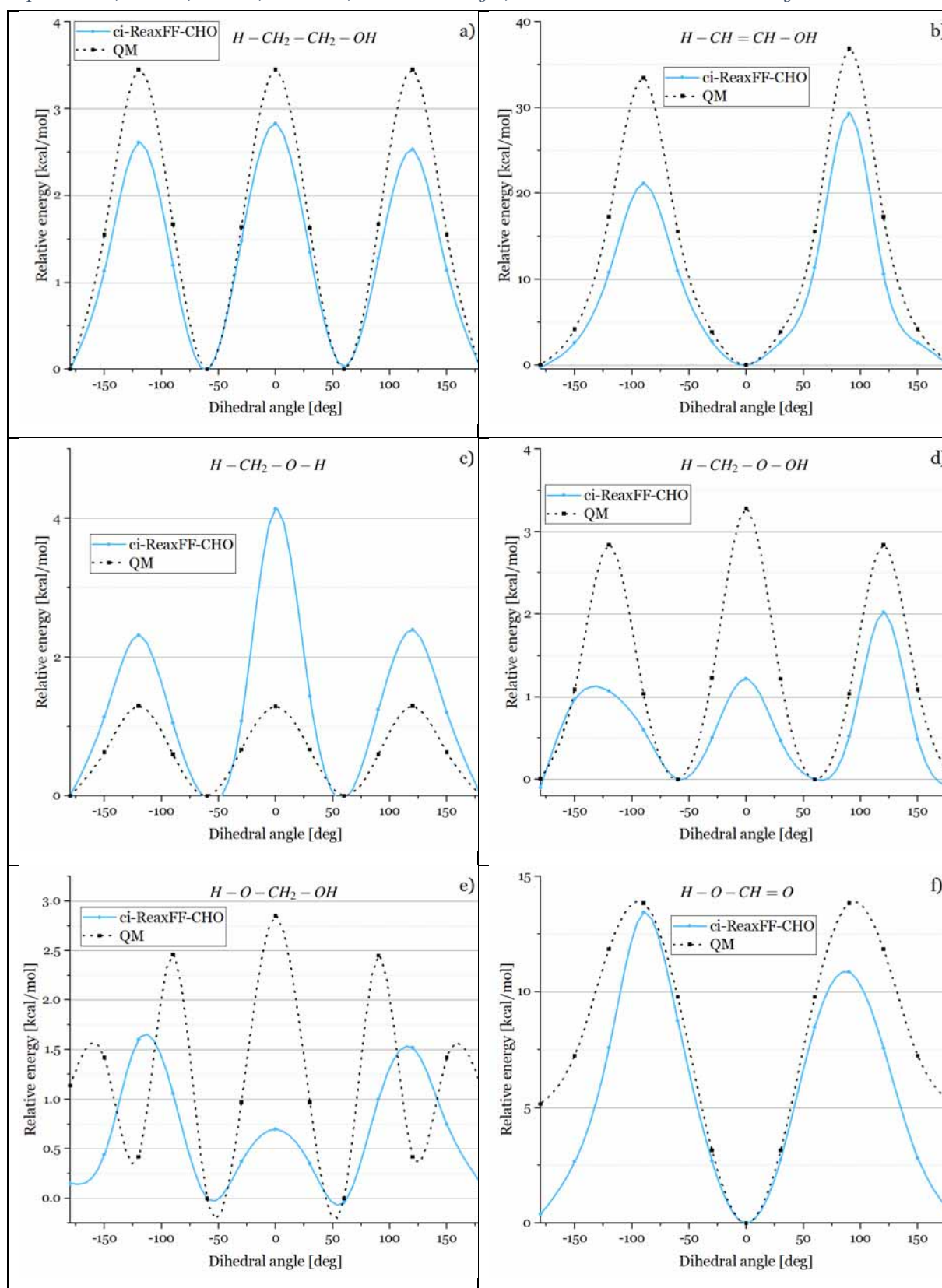


Tabela 23 - Bariery torsyjne $H-O-O-H$ (a), $H-O-O-O$ (b), $O-C-C-O$ (c), $O=C-O-O$ (d), $O=C-C-O$ (e), $O=C-C=O$ (f) w, odpowiednio, nadtlenu wodoru, trioksydanie, etano-1,2,diolu, kwasie metanadtlenowym, eteno-1,2,diolu oraz oksaldehydzie.

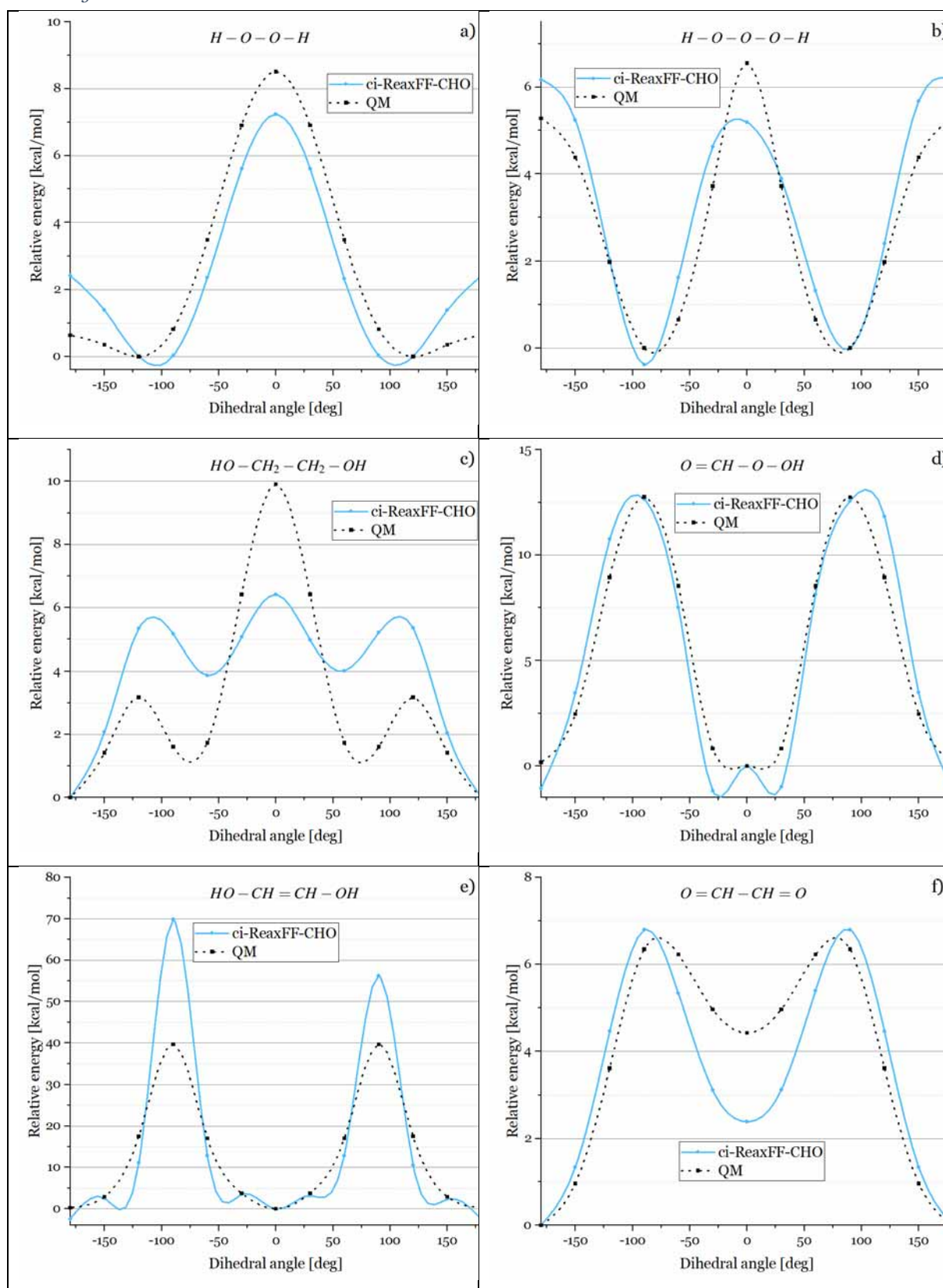
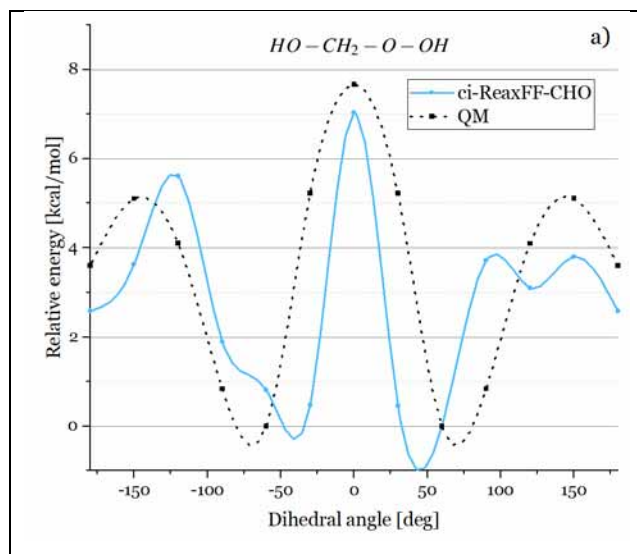


Tabela 24 - Bariera torsyjna O-C-O-O w hydroperoksymetanolu.



10. Bibliografia

1. Chenoweth, K., van Duin, A. C. T., & Goddard, W. A. (2008). ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(5), 1040–1053. <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
2. Mahoney, C. M. (2010). Cluster secondary ion mass spectrometry of polymers and related materials. *Mass Spectrometry Reviews*, 29(2), 247–293. <https://doi.org/10.1002/mas.20233>
3. Vickerman, J. C., & Briggs, D. (Eds.). (2013). *ToF-SIMS : materials analysis by mass spectrometry / ed. by John C. Vickerman and David Briggs. ToF-SIMS : materials analysis by mass spectrometry* (2nd ed.). Chichester: IM Publication LLP.
4. Winograd, N. (2018). Gas Cluster Ion Beams for Secondary Ion Mass Spectrometry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 11(1), 29–48. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061516-045249>
5. Wucher, A. (2018). Molecular ionization probability in cluster-SIMS. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 36(3), 03F123. <https://doi.org/10.1116/1.5018305>
6. Surface, T., & Society, S. (2018). *Compendium of Surface and Interface Analysis*. (The Surface Science Society of Japa, Ed.) *Compendium of Surface and Interface Analysis*. Singapore: Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6156-1>
7. Lorenz, M., Shard, A. G., Counsell, J. D. P., Hutton, S., & Gilmore, I. S. (2016). Angular Distribution of Molecules Sputtered by Gas Cluster Ion Beams and Implications for Secondary Neutral Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(44), 25317–25327. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06821>
8. Brenes, D. A., Postawa, Z., Wucher, A., Blenkinsopp, P., Garrison, B. J., & Winograd, N. (2013). An experimental and theoretical view of energetic C 60 cluster bombardment onto molecular solids. *Surface and Interface Analysis*, 45(1), 50–53. <https://doi.org/10.1002/sia.5077>

9. Czerwinski, B., Rzeznik, L., Paruch, R., Garrison, B. J., & Postawa, Z. (2009). Molecular dynamics computer simulations of 5 keV C₆₀ bombardment of benzene crystal. *Vacuum*, 83(SUPPL.1), 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.034>
10. Postawa, Z., Paruch, R., Rzeznik, L., & Garrison, B. J. (2013). Dynamics of large Ar cluster bombardment of organic solids. *Surface and Interface Analysis*, 45(1), 35–38. <https://doi.org/10.1002/sia.4927>
11. Paruch, R. J., Postawa, Z., & Garrison, B. J. (2016). Physical basis of energy per cluster atom in the universal concept of sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 34(3), 03H105. <https://doi.org/10.1116/1.4940153>
12. Czerwinski, B., Rzeznik, L., Paruch, R., Garrison, B. J., & Postawa, Z. (2011). Effect of impact angle and projectile size on sputtering efficiency of solid benzene investigated by molecular dynamics simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(14), 1578–1581. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.12.026>
13. Seah, M. P. (2013). Universal equation for argon gas cluster sputtering yields. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(24), 12622–12632. <https://doi.org/10.1021/jp402684c>
14. Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1–19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
15. Feenstra, K. A., Hess, B., & Berendsen, H. J. C. (1999). Improving efficiency of large time-scale molecular dynamics simulations of hydrogen-rich systems. *Journal of Computational Chemistry*, 20(8), 786–798. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199906\)20:8<786::AID-JCC5>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199906)20:8<786::AID-JCC5>3.0.CO;2-B)
16. Garrison, B. J., & Postawa, Z. (2008). Computational view of surface based organic mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 27(4), 289–315. <https://doi.org/10.1002/mas.20165>

17. Czerwiński, B., Delcorte, A., Garrison, B. J., Samson, R., Winograd, N., & Postawa, Z. (2006). Sputtering of thin benzene and polystyrene overlayers by keV Ga and C₆₀ bombardment. *Applied Surface Science*, 252(19), 6419–6422. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.202>
18. Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1989). *Computer Simulation of Liquids*. USA: Clarendon Press.
19. Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(1), 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>
20. Wilson, W. D., Haggmark, L. G., & Biersack, J. P. (1977). Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region. *Physical Review B*, 15(5), 2458–2468. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2458>
21. Ziegler, J. F., & Biersack, J. P. (1985). The Stopping and Range of Ions in Matter. In *Treatise on Heavy-Ion Science* (pp. 93–129). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3
22. Stuart, S. J., Tutein, A. B., & Harrison, J. A. (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14), 6472–6486. <https://doi.org/10.1063/1.481208>
23. Czerwinski, B., Palombo, C., Rzeznik, L., Garrison, B. J., Stachura, K., Samson, R., & Postawa, Z. (2007). Organic mass spectrometry with low-energy projectiles. *Vacuum*, 81(10), 1233–1237. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.01.026>
24. Ni, B., Lee, K.-H., & Sinnott, S. B. (2004). A reactive empirical bond order (REBO) potential for hydrocarbon–oxygen interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(41), 7261–7275. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/008>
25. Kanski, M., Maciazek, D., Golunski, M., & Postawa, Z. (2017). Sputtering of octatetraene by 15 keV C₆₀ projectiles: Comparison of reactive interatomic potentials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 393, 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.10.023>

26. Van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F., & Goddard, W. A. (2001). ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41), 9396–9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
27. Senftle, T. P., Hong, S., Islam, M. M., Kylasa, S. B., Zheng, Y., Shin, Y. K., ... van Duin, A. C. T. (2016). The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, 2(1), 15011. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
28. Rappe, A. K., & Goddard, W. A. (1991). Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(8), 3358–3363. <https://doi.org/10.1021/j100161a070>
29. van Duin, A. C. T., Zou, C., Joshi, K., Bryantsev, V., & Goddard, W. A. (n.d.). CHAPTER 6. A Reaxff Reactive Force-field for Proton Transfer Reactions in Bulk Water and its Applications to Heterogeneous Catalysis (pp. 223–243). <https://doi.org/10.1039/9781849734905-00223>
30. van Duin, A. C. T., Baas, J. M. A., & van de Graaf, B. (1994). Delft molecular mechanics: a new approach to hydrocarbon force fields. Inclusion of a geometry-dependent charge calculation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(19), 2881. <https://doi.org/10.1039/ft9949002881>
31. Rzeznik, L., Paruch, R., Garrison, B. J., & Postawa, Z. (2013). Sputtering of a coarse-grained benzene and Ag(111) crystals by large Ar clusters - effect of impact angle and cohesive energy. *Surface and Interface Analysis*, 45(1), 27–30. <https://doi.org/10.1002/sia.4934>
32. Chenoweth, K., van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., & Goddard III, W. A. (2009). Initiation Mechanisms and Kinetics of Pyrolysis and Combustion of JP-10 Hydrocarbon Jet Fuel. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(9), 1740–1746. <https://doi.org/10.1021/jp8081479>
33. Takahasi, M. (1960). Pyrolysis of Organic Compounds. I. Kinetic Study of the Pyrolysis of Toluene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 33(6), 801–808. <https://doi.org/10.1246/bcsj.33.801>
34. Sivaramakrishnan, R., Tranter, R. S., & Brezinsky, K. (2006). High Pressure Pyrolysis of Toluene. 1. Experiments and Modeling of Toluene Decomposition.

- The Journal of Physical Chemistry A*, 110(30), 9388–9399. <https://doi.org/10.1021/jp060820j>
35. Liu, L., Liu, Y., Zybin, S. V., Sun, H., & Goddard, W. A. (2011). ReaxFF- l g: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(40), 11016–11022. <https://doi.org/10.1021/jp201599t>
 36. Baughman, R. H., Kohler, B. E., Levy, I. J., & Spangler, C. (1985). The crystal structure of trans,trans-1,3,5,7-octatetraene as a model for fully-ordered trans-polyacetylene. *Synthetic Metals*, 11(1), 37–52. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90172-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(85)90172-9)
 37. Rzeznik, L., Czerwinski, B., Garrison, B. J., Winograd, N., & Postawa, Z. (2008). Microscopic Insight into the Sputtering of Thin Polystyrene Films on Ag{111} Induced by Large and Slow Ar Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(2), 521–531. <https://doi.org/10.1021/jp076667q>
 38. Rzeznik, L., Czerwinski, B., Paruch, R., Garrison, B. J., & Postawa, Z. (2009). Sputtering of thin benzene films by large noble gas clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(8–9), 1436–1439. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.057>
 39. Sheraz née Rabbani, S., Berrueta Razo, I., Kohn, T., Lockyer, N. P., & Vickerman, J. C. (2015). Enhancing Ion Yields in Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry: A Comparative Study of Argon and Water Cluster Primary Beams. *Analytical Chemistry*, 87(4), 2367–2374. <https://doi.org/10.1021/ac504191m>
 40. Zhang, W., & van Duin, A. C. T. (2017). Second-Generation ReaxFF Water Force Field: Improvements in the Description of Water Density and OH-Anion Diffusion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(24), 6021–6032. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02548>
 41. CRC Handbook. (2007). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition* (88th ed.). CRC Press. Retrieved from <http://www.amazon.com/CRC-Handbook-Chemistry-Physics->

42. Loerting, T., Winkel, K., Seidl, M., Bauer, M., Mitterdorfer, C., Handle, P. H., ... Bowron, D. T. (2011). How many amorphous ices are there? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(19), 8783. <https://doi.org/10.1039/c0cp02600j>
43. Brandenburg, J. G., Maas, T., & Grimme, S. (2015). Benchmarking DFT and semiempirical methods on structures and lattice energies for ten ice polymorphs. *The Journal of Chemical Physics*, 142(12), 124104. <https://doi.org/10.1063/1.4916070>
44. Hallbrucker, A., & Mayer, E. (1987). Calorimetric study of the vitrified liquid water to cubic ice phase transition. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(3), 503–505. <https://doi.org/10.1021/j100287a002>
45. Gabriel, E., Fagg, G. E., Bosilca, G., Angskun, T., Dongarra, J. J., Squyres, J. M., ... Woodall, T. S. (2004). OpenMPI: Goals, Concept, and Design of a Next Generation MPI Implementation. In *Proceedings, 11th European PVM/MPI Users' Group Meeting* (pp. 97–104). Budapest, Hungary.
46. Sheraz, S., Tian, H., Vickerman, J. C., Blenkinsopp, P., Winograd, N., & Cumpson, P. (2019). Enhanced Ion Yields Using High Energy Water Cluster Beams for Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis and Imaging. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01390>
47. Webb, R. P., & Harrison, D. E. (1983). Computer Simulation of Pit Formation in Metals by Ion Bombardment. *Physical Review Letters*, 50(19), 1478–1481. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1478>
48. Kanski, M., Garrison, B. J., & Postawa, Z. (2016). Effect of Oxygen Chemistry in Sputtering of Polymers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(8), 1559–1562. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00514>
49. Logan, S. R. (1982). The origin and status of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 59(4), 279. <https://doi.org/10.1021/ed059p279>
50. Wang, J., & Hou, T. (2011). Application of Molecular Dynamics Simulations in Molecular Property Prediction. 1. Density and Heat of Vaporization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(7), 2151–2165.

<https://doi.org/10.1021/ct200142z>

51. Kański, M., Maciążek, D., Postawa, Z., Ashraf, C. M., van Duin, A. C. T., & Garrison, B. J. (2018). Development of a Charge-Implicit ReaxFF Potential for Hydrocarbon Systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(2), 359–363. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b03155>
52. Shin, H., Kang, S., Koo, J., Lee, H., Kim, J., & Kwon, Y. (2014). Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics*, 140(11), 114702. <https://doi.org/10.1063/1.4867544>

11. Dodatkowe osiągnięcia

11.1. Artykuły naukowe

1. Michał Kański, Barbara J. Garrison, Zbigniew Postawa „Effect of Oxygen Chemistry in Sputtering of Polymers, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2016**, 7(8), 1559-1562
2. Michał Kański, Dawid Maciążek, Mikołaj Gołuński, Zbigniew Postawa, “Sputtering of octatetraene by 15 keV C₆₀ projectiles: Comparison of reactive interatomic potentials”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2017**, 393, 29-33
3. Michał Kański, Dawid Maciążek, Zbigniew Postawa, Chowdhury M. Ashraf, Adri C.T. van Duin, Barbara J. Garrison „Development of a Charge-Implicit ReaxFF Potential for Hydrocarbon Systems”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2018**, 9(2), 359-363
4. Michał Kański, Zbigniew Postawa „Effect of the Impact Angle on the Kinetic Energy and Angular Distributions of β -Carotene Sputtered by 15 keV Ar₂₀₀₀ Projectiles”, *Analytical Chemistry*, **2019**, 91(14), 9161-9167
5. Dawid Maciążek, Michał Kański, Łukasz Gaża, Barbara J. Garrison, Zbigniew Postawa “Computer modeling of angular emission from Ag(100) and Mo(100) surfaces due to Ar_n cluster bombardment”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **2016**, (34)3, 03H114
6. Mikołaj Gołuński, Michał Kański, Sviatoslav Hrabar, Zbigniew Postawa „Mechanisms of particle ejection from free-standing two-layered graphene stimulated by keV argon gas cluster projectile bombardment – Molecular dynamics study”, *Somewhere*, **2020**, X(Y), ABC-DEF
7. Wenxiao Guo, Michał Kański, Wen Liu, Mikołaj Gołuński, Yadong Zhou, Yining Wang, Cuixia Cheng, Zbigniew Postawa, Wei David Wei, and Zihua Zhua “Three-Dimensional Mass Spectrometric Imaging of Biological Structures Using a Vacuum Compatible Microfluidic Device”, *Somewhere*, **2020**, X(Y), ABC-DEF
8. Dawid Maciążek, Michał Kański, Zbigniew Postawa “An Intuitive Model of Surface Modification Induced by Cluster Ion Beams”, *Analytical Chemistry*, **2020**, X(Y), ABC-DEF

11.2. Ustne wystąpienia konferencyjne

Tytuł	Konferencja	Rok	Miejsce
Adventures with Barbara Garrison into the Simulation Universe: Effect of the impact angle on the Energy-resolved angular distributions of β -carotene molecules sputtered by a 15 keV Ar ₂₀₀₀ projectiles. A molecular dynamics study.	21 st International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry	2017	Kraków, Polska
Development of a Charge-implicit ReaxFF Potential for Modelling High-energy Collisions in C/H/O systems	The 14 th International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids	2018	Szanghaj, Chiny
Effect of the impact angle on the angular distributions of β -carotene sputtered by 15keV Ar ₂₀₀₀	21 st International Conference On Surface Modification Of Materials By Ion Beams	2019	Tomsk, Rosja
The potential application of higher fullerenes in sputtering of organic materials – a molecular dynamics study	18 th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis	2019	Drezno, Niemcy
Computer simulations of Irganox 1010 sputtered by large water clusters	23 rd International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions	2019	Matsue, Japonia