

Dr Wiesław Z. Polak
Politechnika Lubelska

Autoreferat

Do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Załącznik 2a

Lublin, 16 grudnia 2017

Spis treści

1. Imię i nazwisko
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)
 - 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego
 - 4.2. Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego
 - 4.3. Omówienie celu naukowego powyższych publikacji i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania
 - 4.3.1. Ogólne przedstawienie tematyki i głównego celu prac
 - 4.3.2. Omówienie celów szczegółowych i osiągniętych wyników
 - 4.3.2.1. Analiza struktury wewnętrznej klastrów metodą Wielościanu Koordynacyjnego (WK)
 - a) Testowane metody i ich słabości
 - b) Podstawy metody Wielościanu Koordynacyjnego
 - c) Test poprawności działania i wykorzystanie metody WK w symulacjach
 - d) Współczynnik uporządkowania klastrów
 - e) Zalety i wady metody Wielościanu Koordynacyjnego
 - 4.3.2.2. Formowanie klastrów LJ w symulacjach Monte Carlo
 - a) Formowanie klastra z losowo rozmieszczonych atomów albo wycinania ze struktury krystalicznej
 - b) Otrzymywanie ciekłych klastrów
 - c) Otrzymywanie stałych klastrów z chłodzonej nanokropki
 - d) Wzrost klastra z zarodka umieszczonego w przechłodzonej parze
 - 4.3.2.3. Analiza parametrów klastra podczas symulacji
 - 4.3.2.4. Struktura ciekłych klastrów
 - a) Obserwacje występowania warstw gęstości atomów wokół środka masy klastra
 - b) Pułapkowanie atomu w centrum klastra i wyjaśnienie budowy warstwowej
 - c) Cechy rozmieszczenia lokalnych struktur
 - 4.3.2.5. Struktura klastrów zestalonych przez chłodzenie
 - a) Problem przejścia fazowego w klastrach
 - b) Niestabilność struktury małych klastrów
 - c) Zależność temperatury krzepnięcia od rozmiaru klastra
 - d) Klasyfikacja struktur wewnętrznych i zależność ich występowania od rozmiaru klastra
 - 4.3.2.6. Kształtowanie się struktury i efekty kinetyczne podczas wzrostu klastrów
 - a) Zarodki stałe o idealnej strukturze fcc
 - b) Zarodki z wprowadzonymi sztucznie defektami
 - c) Zarodki o strukturze globalnego minimum
 - d) Zarodki ciekłe
 - 4.3.2.7. Zarodkowanie podczas krzepnięcia ciekłych klastrów
 - a) Problem stabilności zarodka i rozmiaru krytycznego
 - b) Miejsce powstawania zarodka
 - c) Ewolucja kształtu i struktury zarodka
 - 4.4. Podsumowanie
5. Inne osiągnięcia naukowe i dalsze perspektywy badawcze
Literatura

1. Imię i nazwisko

Wiesław Zbigniew Polak

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- magister fizyki (1986) – praca magisterska pt. *„Badanie stanów rezonansowych bozonów wektorowych w modelach kwantowej teorii pola ze spontanicznie łamaną symetrią”*, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
- doktor nauk fizycznych (1997) – praca doktorska pt. *„Modelowanie powstawania klastrów halogenków metali alkalicznych”*, Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 1.09.1989 – 31.01.1990: asystent stażysta
Zakład Fizyki, Wydział Zarządzania i Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska
- 1.02.1990 – 28.02.1998: asystent
Zakład Fizyki (później Katedra Fizyki), Wydział Zarządzania i Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska
- 1.03.1998 – nadal: adiunkt
Zakład Fizyki Ciała Stałego (później Zakład Fizyki Stosowanej), Instytut Fizyki, Wydział Podstaw Techniki (od 2013 r. Wydział Mechaniczny), Politechnika Lubelska

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Cykl publikacji powiązanych tematycznie

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Symulacje powstawania i analiza struktury wewnętrznej klastrów Lennard-Jonesa”

4.2. Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] W. Polak, A. Patrykiewicz, *Local structures in medium-sized Lennard-Jones clusters: Monte Carlo simulations*, Physical Review B 67 (2003) 115402.
Mój udział 85% (oświadczenie współautora w załączniku 4).
IF z roku wydania = 2,962, punkty MNiSW = 35, liczba cytowań 25.
- [H2] W. Polak, *Two-temperature-region model for cluster-growth simulations: Formulation and application to the growth of fcc 201-atom Lennard-Jones clusters*, Physical Review B 71 (2005) 235413.
Mój udział 100%. IF z roku wydania = 3,185, punkty MNiSW = 35, liczba cytowań 5.
- [H3] W. Polak, *Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters*, European Physical Journal D 40 (2006) 231-242.
Mój udział 100%.
IF z roku wydania = 1,988, punkty MNiSW = 20, liczba cytowań 12.
- [H4] W. Polak, *Stable growth of the fcc phase achieved in simulations of defected 3281-atom Lennard-Jones cluster*, EPL 78 (2007) 26003.
Mój udział 100%.
IF z roku wydania = 2,206, punkty MNiSW = 35, liczba cytowań 2.
- [H5] W. Polak, *Preference for fcc atom stacking observed during growth of defect-free LJ3281 cluster*, Crystal Research and Technology 42 (2007) 1207-1216.
Mój udział 100%. IF z roku wydania = 0,768, punkty MNiSW = 20, liczba cytowań 5.
- [H6] W. Polak, *Evidence for size-dependent transition between non-crystalline and defected-crystalline structures of frozen Lennard-Jones clusters*, Physical Review E 77 (2008) 031404.
Mój udział 100%. IF z roku wydania = 2,508, punkty MNiSW = 35, liczba cytowań 13.
- [H7] W. Polak, *Global and local structure of liquid Lennard-Jones clusters near freezing*, European Physical Journal D 67 (2013) 74.
Mój udział 100%. IF z roku wydania = 1,398, punkty MNiSW = 20, liczba cytowań 5.
- [H8] W. Polak, *Structural properties of solid nuclei forming in Lennard-Jones clusters during simulated cooling*, Computational and Theoretical Chemistry 1021 (2013) 268-274.
Mój udział 100%. IF z roku wydania = 1,368, punkty MNiSW = 20, liczba cytowań 4.
- [H9] W. Polak, *Formation of regular polyicosahedral and defected crystalline structures in growing Lennard-Jones clusters*, Journal of Crystal Growth 401 (2014) 44-50.
Mój udział 100%. IF z roku wydania = 1,698, punkty MNiSW = 25, liczba cytowań 9.
- [H10] W. Z. Polak, *Formation of regular polyicosahedral structure during growth of large Lennard-Jones clusters from their global minimum*, Chemical Physics Letters 659 (2016) 263-26.
Mój udział szacuję na 100%. IF₂₀₁₆ = 1,815, punkty MNiSW = 25, liczba cytowań 0.

4.3. Omówienie celu naukowego powyższych publikacji i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.3.1. Ogólne przedstawienie tematyki i głównego celu prac

W swojej pracy doktorskiej zajmowałem się zagadnieniem inicjowania procesu krystalizacji czyli zarodkowaniem (ang. nucleation). Klasyczny opis mechanizmu zarodkowania [1] opiera się na modelowaniu procesu dodawania pojedynczych atomów lub cząsteczek początkowo do zarodka niestabilnego, a potem – po przekroczeniu rozmiaru krytycznego – do stabilnego zarodka kryształu. Taki proces tworzenia kryształu ma miejsce w przypadku zarodkowania homogenicznego z fazy gazowej, roztopu czy roztworu. Szczególnie ważne w ilościowym opisie procesu zarodkowania są kształt i struktura wewnętrzna zarodka – czy są identyczne z pokrojem i strukturą krystaliczną, jakie posiada widoczny już makroskopowy kryształ, czy też jego kształt lub struktura wewnętrzna może się zmieniać. W pracy doktorskiej, gdzie analizowałem procesy zarodkowania w przesyconych roztworach wodnych halogenków metali alkalicznych, założyłem, że struktura wewnętrzna zarodka od początku jest identyczna z tą, jaką ma kryształ. Zdawałem sobie sprawę, że bardziej realistyczny opis wzrostu zarodków wymaga odejścia od ograniczeń modelu – w szczególności porzucenia założenia o stałym kształcie i strukturze wewnętrznej zarodka – i zastosowania symulacji komputerowych. Było to możliwe do zrealizowania, gdy podczas stażu naukowego w okresie II-VII 2000 r. w Zakładzie Modelowania Procesów Fizykochemicznych UMCS w zespole prof. Andrzeja Patrykiewicza poznałem podstawy symulacji metodą Monte Carlo. Podczas tego pobytu rozpocząłem prace nad tworzeniem i analizą struktury trójwymiarowych swobodnych klastrów gazów szlachetnych. Do obliczeń oddziaływania między atomami wybrałem potencjał Lennard-Jonesa (LJ) 12-6 ponieważ: opisuje on dobrze energię oddziaływania między atomami gazów szlachetnych, jest powszechnie używany w literaturze oraz umożliwia stosunkowo szybkie wykonywanie obliczeń przez komputer podczas symulacji dzięki prostej postaci wzoru opisującego oddziaływanie.

Problematyka powstawania i własności swobodnych klastrów cięższych gazów szlachetnych (eksperyment) i klastrów LJ (teoria) przed 2000 r. była obecna i dobrze ugruntowana w literaturze. Możliwości obliczeniowe wczesnych komputerów ograniczały obszar teoretycznych badań klastrów do odpowiednio małej liczby N tworzących go atomów, określanej w literaturze jako rozmiar. Pierwszy istotny wynik to odkrycie w 1971 r. w symulacjach klastrów LJ o rozmiarze $3 \leq N \leq 66$ struktury ikosaedru (dwudziestościanu foremego) Mackaya [2]. W 1983 roku Farges i in. [3] powiązali strukturę poliikosaedryczną obserwowaną w symulowanych przez nich klastrach LJ z niekrystaliczną strukturą klastrów argonu powstających w adiabatycznie rozprężanych wiązkach gazu. Honeycutt i Andersen [4] symulowali topnienie oraz krzepnięcie klastrów LJ o $13 \leq N \leq 147$ i odkryli zjawisko współistnienia faz o wysokiej i niskiej energii potencjalnej odpowiadającej ciekłej i stałej strukturze klastra. Koniec lat 80. i lata 90. charakteryzuje duża liczba prac, których autorzy (np. Northby, Doye, Barron, Leary, Xue, Romero) poszukiwali globalnego minimum energii potencjalnej $E_p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ coraz większych klastrów dopuszczając wszystkie możliwe położenia atomów \vec{r}_i . Efekty ich prac wraz z bibliografią zebrane są w internetowej bazie struktur klastrów w Cambridge [5].

Innym sposobem znajdowania korzystnej energetycznie konfiguracji klastra była relaksacja położeń atomów w klastrach o zadanym początkowym kształcie i strukturze krystalicznej regularnej powierzchniowo centrowanej (fcc) i heksagonalnej gęstego upakowania (hcp) albo niekrystalicznej o pięciokrotnej symetrii jak np. w ikosaedrze. Najważniejszymi pracami tego typu dotyczącymi klastrów LJ są m.in. te opublikowane przez Raoult i in. [6] i van de Waala [7]. W przypadku dużych ($N > 1000$) klastrów gazów szlachetnych jak np. argon, takie podejście okazało się nieskuteczne, gdyż eksperymentalne wyniki grupy badaczy – takich jak van de Waal, Torchet i de Feraudy – z rozpraszania elektronów na klastrach argonu nie dały się wyjaśnić istnieniem czystej struktury fcc [8] jak w objętościowym krystalicznym argonie, ani też ikosaedrycznej [9] obserwowanej w mniejszych takich klastrach. Ich wnioskiem z rezultatów badań było stwierdzenie, że tylko równoczesne istnienie w klastrze obszarów fcc i hcp o różnych kierunkach ułożenia atomów [8] lub defektów strukturalnych bliżej nieznanego typu [9] mogłoby wyjaśnić wyniki eksperymentu.

W moich symulacjach badałem klastry LJ o rozmiarach $55 \leq N \leq 10000$ atomów/cząsteczek LJ. Dla wygody w opisywaniu rozmiaru klastra, dzielę je na trzy grupy: małe o $N \leq 150$, średnie $150 < N \leq 1000$ i duże $N > 1000$. W 2000 r. jako pierwszy problem do symulacji zdecydowaliśmy otrzymać klaster o średnim rozmiarze $N = 201$ w procesie agregacji losowo rozmieszczonych atomów. Jego struktura wewnętrzna była analizowana i wizualizowana przez specjalnie do tego celu napisane i stale doskonalone programy autorskie. Celem było zbadanie występowania różnych typów struktur lokalnych i rodzajów defektów. Jednym z ważniejszych wniosków było stwierdzenie, że w temperaturze obserwowanej w eksperymentach z klastrami argonu nie mogą one posiadać tylko jednego typu struktury, więc nieuniknione jest występowanie defektów. Inny wniosek był praktyczny, ale miał duże znaczenie dla kontynuacji badań, a mianowicie, że stworzony program do analizy struktury lokalnej był precyzyjny i działał tak szybko, że można było włączyć algorytm tej analizy do programu symulacyjnego, aby w czasie symulacji analizował i zapisywał parametry struktury klastra w celu prześledzenia jej ewolucji.

Korzystając z doświadczeń początkowego etapu pracy nad tworzeniem i cechami, głównie strukturalnymi, klastrów LJ zdecydowałem się przeprowadzić badania kolejnych zagadnień uzupełniając różne luki w stanie naszej wiedzy o średnich i dużych klastrach LJ:

- symulacje wzrostu klastra ($T = \text{const}$, rozmiar N rośnie) w celu obserwacji tworzenia się i ewolucji struktury oraz jej zależności od rodzaju zarodka początkowego,
- identyfikacji możliwych efektów kinetycznych odpowiedzialnych za tworzenie się defektów struktury podczas wzrostu,
- schładzania klastrów (temperatura T maleje, rozmiar $N \approx \text{const}$) w celu obserwacji zależności temperatury krzepnięcia od rozmiaru klastra i procesu zarodkowania fazy stałej,
- Analizę struktury globalnej w postaci warstw podwyższonej i obniżonej koncentracji atomów oraz rozmieszczenia jednostek struktury lokalnej ciekłych klastrów.

W dalszej części autoreferatu omawiam cele szczegółowe podjętych badań przedstawiając w każdym przypadku podstawowe założenia modelu lub symulacji, a potem najważniejsze wyniki i wnioski z badań. Poza jednym przypadkiem wspomnianym w punkcie 4.3.2.5d *Omówienia* i w *Podsumowaniu* dotyczącym krzepnięcia dużych klastrów ($N > 1000$), wszystkie wyniki pochodzą z cyklu prac stanowiących podstawę przewodu habilitacyjnego.

4.3.2. *Omówienie celów szczegółowych i osiągniętych wyników*

Przedstawione poniżej komentarze do publikacji [H1-H10] nie zawierają pełnego omówienia uzyskanych wyników, lecz stanowią ich zwięzłą charakterystykę. Prezentacja wyników jest uporządkowana tematycznie, a nie chronologicznie.

4.3.2.1. Analiza struktury wewnętrznej klastrów metodą Wielościanu Koordynacyjnego (WK)

W idealnych strukturach krystalicznych najbliżsi sąsiedzi wybranego do analizy atomu są regularnie rozmieszczeni w przestrzeni trójwymiarowej. W realnych warunkach mamy do czynienia z temperaturą $T > 0$, więc drgania termiczne sieci kryształu powodują przemieszczanie się atomów względem swojego położenia równowagi, co zaburza ten idealny porządek. W klastrach dochodzi często problem współlistnienia różnych struktur, często niekrystalicznych, i obecność powierzchni. Gdy w 2000 r. otrzymałem pierwsze klastry LJ złożone z około 200 atomów, okazało się, że ich wygląd zewnętrzny niewiele mówi o ich uporządkowaniu. Niezbędne było określenie ich struktury wewnętrznej na podstawie analizy plików konfiguracyjnych zawierających współrzędne x , y i z atomów, tzn. należało określić czy wybrany atom klastra jest otoczony regularnie przez swoich sąsiadów.

a) Testowane metody i ich słabości

Do 2000 r. istniały już metody identyfikacji lokalnego uporządkowania atomów w symulowanych materiałach objętościowych czy klastrach. Spośród nich testowałem w specjalnie napisanych programach pomocniczych: rzut położeń atomów na płaszczyznę, rozkład kątów trypletów atomów oraz metodę parametru porządku orientacji wiązań (BOO od ang. bond orientational order).

Słabością rzutowania na płaszczyznę jest fakt, że działa ona dobrze w przypadku struktur pozbawionych defektów. Gdy jednak występują defekty płaszczyznowe lub objętościowe obejmujące większy obszar klastra, na rzucie widać pewne punkty/centra atomów, których położenie odbiega znacznie od regularnie rozmieszczonych pozostałych punktów (patrz prace [10, 11]). Widząc taki obraz, wiemy, że jakieś mniej lub bardziej rozległe defekty w klastrze występują, ale ich kształt i położenie są nieznane i niemożliwe do stwierdzenia.

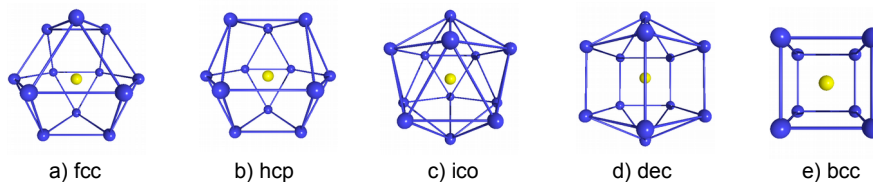
Metoda rozkładu kątów trypletów atomów opiera się na: i) wybieraniu kolejnych atomów analizowanego klastra lub materiału jako atomu centralnego, ii) wybieraniu spośród pierwszych sąsiadów atomu centralnego dwóch z nich, aby utworzyć tryplet atomów, iii) obliczeniu dla wszystkich takich możliwych trypletów kosinusa kąta wyznaczonego przez centralny atom w wierzchołku i dwóch jego sąsiadów na ramionach, iv) uśrednieniu wartości kosinusów dla całego klastra. Położenie maksimum tak uzyskanej funkcji dystrybucji porównuje się z tymi obserwowanym dla wybranej idealnej struktury krystalicznej. Niestety, w przypadku struktur z defektami dużym problemem jest występowanie większej ilości maksimum/pików niż oczekiwana a czasem brak jakiegoś charakterystycznego piku (patrz [12, 13]). Rodzi to nierozwiązywalne problemy z jednoznacznym przypisaniem ich do idealnej struktury. W chwili obecnej ta metoda ma znaczenie już tylko historyczne.

Metoda porządku orientacji wiązań została zaproponowana przez Steinhardta, Nelsona i Ronchettiego w 1983 roku [14]. Oparta jest na wykorzystaniu harmonik sferycznych i dwóch kątów będących współrzędnymi sferycznymi kierunków wiązań, a właściwie odcinków, łączących analizowany atom z jego najbliższymi sąsiadami. Obliczony w ten sposób parametr Q_l jest liczbą rzeczywistą z przedziału $< 0,000; 0,663 >$ dla $l = 4, 5, \dots, 10$ [15, H1] i zależy od typu struktury lokalnej umożliwiając w ten sposób jej identyfikację. W artykule [H1] obliczyłem wartości Q_4 i Q_6 czterech podstawowych lokalnych struktur, w tym nowo odkrytej. Metoda BOO jest często stosowaną w pracach analizujących strukturę wewnętrzną materiałów objętościowych czy klastrów umożliwiając identyfikację lokalnego uporządkowania [16]. Jej wadą jest podatność parametru Q_l na naturalny nieporządek w rozmieszczeniu najbliższych sąsiadów rosnący wraz z temperaturą oraz na deformacje struktury w klastrach z niekrystaliczną symetrią [15]. Skutkuje to rozrzutem wartości obliczonego Q_l względem tej dla idealnej struktury i trudnością identyfikacji typu uporządkowania atomów. Na wartość Q_l ma też wpływ metoda zdefiniowania najbliższych sąsiadów, co utrudnia identyfikację struktur lokalnych szczególnie w układach nieuporządkowanych [17].

b) Podstawy metody Wielościanu Koordynacyjnego

Metoda Wielościanu Koordynacyjnego (WK) została zaprezentowana w pełnej wersji już w artykule [H1] i była stosowana we wszystkich innych moich pracach [H2-H10, 3]. Jej powstanie wynikało z potrzeby posiadania efektywnego narzędzia do analizy struktury wewnętrznej klastrów LJ złożonych z 201 atomów.

Pierwszym etapem identyfikacji lokalnej struktury wokół kolejnych atomów klastra było rozpoznawanie wzrokowe w programie *MSI Visualizer* kształtów wielościanów koordynacyjnych wszystkich atomów klastra, które posiadają pełną powłokę najbliższych 12 sąsiadów do odległości R_n od tych atomów. W tym celu pomocniczy program: a) znajdował wszystkie atomy z minimum 12 sąsiadami znajdującymi się wewnątrz sfery o promieniu R_n wokół analizowanego atomu, b) łączył za pomocą linii i -ty i j -ty atom gdy odległość r_{ij} pomiędzy nimi była mniejsza niż ustalona maksymalna odległość D_{max} . Postępowanie takie było żmudne, ale po zastosowaniu do klastrów o $N = 201$ atomach pozwoliło stwierdzić występowanie 4 typów wielościanów koordynacyjnych przedstawionych na rys. 1a-1d. Każdy z nich ilustruje jednostkę struktury lokalnej, którą tworzy centralny atom (zaznaczony kolorem żółtym na rys. 1 i nazywany atomem fcc, hcp, ico albo dec) oraz 12 najbliższych, regularnie rozmieszczonych sąsiadów. Po przeanalizowaniu dużo większej liczby klastrów, stwierdziłem nieliczne przypadki występowania też struktury lokalnej regularnej objętościowo centrowanej (bcc), składającej się z 8 atomów otaczających centralny atom bcc (rys. 1e).



Rys. 1. Kształt wielościanów koordynacyjnych dla struktur krystalicznych fcc, hcp i bcc oraz niekrystalicznych o pięciokrotnej symetrii: ikosaedrycznej (ico) i dekaedrycznej (dec, w artykule [H1] oznaczona jako pdp); na podstawie rys. 2 z pracy [H1].

Obecność i to liczna wielościanu koordynacyjnego w postaci ściętego dziesięciościanu, charakteryzującego się istnieniem jednej osi pięciokrotnej symetrii, wśród struktur lokalnych klastrów LJ była zaskoczeniem. Nie występuje on wśród dwudziestu wielościanów koordynacyjnych zaprezentowanych w pracy [18]. Takie lokalne uporządkowanie atomów było początkowo określane skrótem pdp a jego wielościan koordynacyjny ściętym dziesięciościanem (w skrócie TDH od ang. truncated decahedron) [H1], ale w kolejnej pracy [H2] zmieniłem je na określenie mniej precyzyjne, ale używane częściej w literaturze - „decahedron”, w skrócie dh lub dec. W literaturze nie znalazłem prac poprzedzających mój artykuł z 2003 roku, gdzie taka struktura lokalna byłaby postulowana lub odkryta wewnątrz średnich lub dużych klastrów LJ ani innych klastrów atomowych. Nie dostrzegłem jej też Nam w klastrach złota, mimo że jego analiza struktury wewnętrznej klastra ujawniała lokalne struktury: fcc, hcp i o nieokreślonej bliżej pięciokrotnej lokalnej symetrii (patrz rys. 2 w art. [16]). Kształt niemal identyczny ze ściętym dziesięciościanem z pracy [H1] był postulowany w 1969 r. przez Fukano i Waymana [19] jako kształt małych zarodków ($N = 14$) metali kondensujących na podłożu. Trzy jednostki dec występują na osi symetrii pięciokrotnej klastra w kształcie dekaedru Marksa odpowiadającego globalnemu minimum $N = 75$ cząsteczek oddziałujących potencjałem Morse’a, ale odkrywcy tej konfiguracji nie badali jego struktury wewnętrznej [20]. Brak doniesień w literaturze na ten temat wyjaśnia stwierdzenie Doye z 1995 r.: „Przewaga struktur ikosaedrycznych spowodowała, że badania małych klastrów fcc i dekaedrycznych były zaniedbywane.” [21].

Tab. 1. Liczba krawędzi wychodzących z wierzchołków, trójkątnych ścian i typy ich sąsiedztwa dla wszystkich analizowanych wielościanów koordynacyjnych z rys. 1; z pracy [H1].

Polyhedron	Structure	Vertex edges	Triangular faces	Neighborhood type
COCT	fcc	12×4	8	$8 \times (0 \text{ e}, 3 \text{ v})$
ACOCT	hcp	12×4	8	$6 \times (1 \text{ e}, 1 \text{ v})$ $2 \times (0 \text{ e}, 3 \text{ v})$
IC	ic	12×5	20	$20 \times (3 \text{ e}, 6 \text{ v})$
TDH	pdp	10×4 2×5	10	$10 \times (2 \text{ e}, 2 \text{ v})$
Cube	bcc	8×3	0	

Algorytm do automatycznej identyfikacji kształtów wszystkich wielościanów z rys. 1 opiera się na określeniu (patrz tab. 1): a) liczby krawędzi stykających się w jednym z 12 lub 8 wierzchołków wielościanu, b) liczby trójkątnych ścian wielościanu, c) typu sąsiedztwa trójkątnych ścian – ile mają kontaktów z innymi trójkątami poprzez wspólną krawędź („e” - edge) lub wierzchołek („v” - vertex). Aby zmniejszyć liczbę parametrów z dwóch (R_n , D_{\max}) do jednego R_n , założono, że $D_{\max} = R_n$ co jest słuszne dla gęstego upakowania atomów jak w strukturze fcc i hcp lub jest zadowalającym przybliżeniem dla ico i dec. Tylko dla struktury bcc przyjęto, że $D_{\max} = 2R_n/\sqrt{3}$, co wynika z geometrycznej relacji między długością boku i przekątną sześciangu.

c) Test poprawności działania i wykorzystanie metody WK w symulacjach

Specjalnie napisany program komputerowy o nazwie *L5Strf* został przetestowany na klastrach o idealnej strukturze krystalicznej fcc, hcp i bcc. Sprawdzono jego działanie również dla przypadku małych klastrów niekrystalicznych o $N = 13$, których atomy tworzą: a) idealny ikosaedr (współrzędne atomów wg. Sugano [13]) i b) dekaedr (określiłem długość jego boków poszukując konfiguracji atomów odpowiadającej minimum energii potencjalnej). Następnie zastosowano go do analizowanych wizualnie ok. 1000 różnych lokalnych struktur w symulowanych klastrach LJ₂₀₁. Nie zauważono rozbieżności w identyfikacji typu struktury.

Analizie strukturalnej poddano też klastry Mackaya, tj. wielopowłokowe klastry ikosaedryczne (ang. MIC), których położenia atomów określono wychodząc ze współrzędnych IC₁₃ [13]. Klastry MIC zawierają cztery typy lokalnej struktury: i) jedna jednostka ico w centrum klastra, ii) 12 liniowych łańcuchów jednostek dec, z których każdy łączy centrum klastra z jego wierzchołkami, iii) liczne lokalne struktury hcp w całej objętości klastra, iv) struktury lokalne fcc w dostatecznie dużych klastrach o $N \geq 309$ [H1]. Rozmieszczenie tych wszystkich jednostek strukturalnych jest bardzo regularne wewnątrz klastra – położone są wzdłuż 6 osi symetrii pięciokrotnej klastra MIC. Wizualizacja wielu wybranych lokalnych struktur klastrów MIC również nie wykazała rozbieżności z detekcją automatyczną/komputerową.

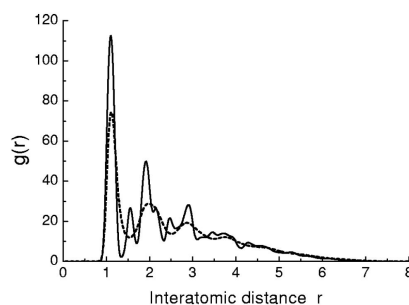
d) Współczynnik uporządkowania klastrów

Aby określić ilościowo uporządkowanie atomów klastra, już w pracy [H1] zdefiniowano parametr uporządkowania klastra F_o :

$$F_o = \frac{N_{\text{reg str}}}{N_{12}}, \quad (1)$$

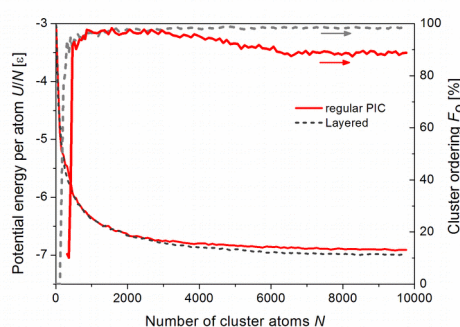
gdzie $N_{\text{reg str}}$ jest sumą wszystkich atomów będących centrami jednej z pięciu analizowanych regularnych struktur lokalnych, tzn. $N_{\text{reg str}} = N_{\text{fcc}} + N_{\text{hcp}} + N_{\text{ico}} + N_{\text{dec}} + N_{\text{bcc}}$, a N_{12} oznacza liczbę atomów w klastrze, które mają przynajmniej 12 najbliższych sąsiadów do odległości nie większej

niż $R_{12\max}$. Ta odległość powinna być bliska $R_{g\min1}$, czyli pierwszemu minimum rozkładu radialnego atomów $g(r)$. Jego wartość rośnie wraz z temperaturą układu atomów, a wzrost jest skokowy z chwilą stopienia klastra. Rys. 2 pokazuje, że $R_{g\min1} = 1,35$ dla $T^* = 0,25$ i ok. 1,55 dla $T^* = 0,43$. Zgodnie z definicją 1, wartość F_o wyraża jaką część atomów klastra, mających pełną pierwszą powłokę koordynacyjną, ma atomy na tej powłoce uporządkowane tak, że tworzą regularną strukturę. Oznacza to jednocześnie, że w obliczeniach F_o nie są uwzględniane atomy na powierzchni klastra, gdyż nie są otoczone aż 12 atomami.



Rys. 2. Funkcja radialnego rozkładu atomów klastra LJ o $N = 201$ w temperaturze: $T^* = 0,25$ (linia ciągła) w stanie stałym, $T^* = 0,43$ (linia przerywana) w stanie ciekłym; z pracy [H1].

Parametr uporządkowania klastra był stosowany w celu scharakteryzowania uporządkowania klastrów w różnych temperaturach lub o różnym typie struktury wewnętrznej. W pracy [H1] porównano stopień uporządkowania klastrów tworzonych w niskiej ($T^* = 0,05$) i wyższej temperaturze ($T^* = 0,25$). Klastry w wyższej temperaturze były prawie całkowicie uporządkowane ($F_o = 96\%$), podczas gdy klastry powstające w niższej temperaturze są wysoko nieuporządkowane ($F_o = 53\%$). Drugi przykład zastosowania parametru F_o to zmiana współczynnika uporządkowania dwóch klastrów o odmiennym typie struktury wewnętrznej podczas ich wzrostu od $N = 13$ do ok. 10000 atomów [H9]. Rys. 3 pokazuje, że wartość F_o jest początkowo prawie równa dla tych dwóch typów struktur, ale począwszy od $N \approx 3000$ atomów jego wartość maleje dla klastra r-PIC, co oznacza pojawienie się w nim coraz większego ułamka atomów nieuporządkowanych, tzn. centrów lokalnej struktury nieregularnej.



Rys. 3. Zmiany energii potencjalnej klastra na atom i parametru uporządkowania klastra w klastrze warstwowym (linia przerywana szara) oraz regularnym poliikosaedrycznym (linia ciągła czerwona) podczas ich wzrostu do ok. 10000 atomów; z pracy [H9].

e) Zalety i wady metody Wielościanu Koordynacyjnego

Korzystną cechą analizy struktury wewnętrznej metodą WK jest jej jednoznaczny wynik zero-jedynkowy określenia typu lokalnej struktury, w centrum której jest analizowany atom. Fakt ten w połączeniu z obserwacją, że sam algorytm jest szybki w obliczeniach, umożliwił jego

włączenie do programu symulacyjnego w celu wykonywania analizy bieżącej struktury bez konieczności częstego zapisywania plików konfiguracyjnych XYZ atomów klastra.

Zaletą metody WK jest również konieczność dokonania wyboru tylko granic przedziału $(R_{n\min}; R_{n\max})$ zmienności promienia sfery R_n , wewnątrz której spodziewamy się znaleźć 12 sąsiadów. Podczas jednego uruchomienia programu *L5Str:f* następuje podjęcie wielu prób ustalenia wartości R_n z tego przedziału, która obejmuje tylko 12 sąsiadów, przy czym R_n wzrasta skokowo o wartość ΔR_n . Gdy wybrane R_n jest zbyt małe dla otoczenia jakiegoś atomu, to jest on identyfikowany błędnie jako atom powierzchniowy nawet wtedy, gdy znajduje się wewnątrz klastra. Gdy R_n jest zbyt duże, ilość sąsiadów przekracza 12 i nie da się zastosować algorytmu rozpoznawania kształtu wielościanu koordynacyjnego. Skutkowałoby to w obu przypadkach pominięciem niektórych regularnych wielościanów koordynacyjnych. Rozwiązaniem jest wybieranie $R_{n\max} > R_{g\min1}$ i odpowiednio małej wartości ΔR_n . Wybrane były np. przedziały (1,05; 1,55) z $\Delta R_n = 0,01$ [H1], (1,15; 1,55) z $\Delta R_n = 0,10$ [H3] jak też (1,15; 1,40) z $\Delta R_n = 0,01$ [H6].

Negatywną cechą metody WK jest brak możliwości jednoznacznego przyporządkowania atomowi powierzchniowemu typu struktury do której należy, gdy jest jednocześnie najbliższym sąsiadem uporządkowanych atomów z wnętrza klastra o różnych typach struktury lokalnej, np. jednego z fcc i drugiego z hcp. Drugim mankamentem jest trudność określenia przedziału zmienności R_n gdy temperatura klastra zmienia się w szerokim zakresie lub następuje jego stopienie albo zestalenie. Przyjmując zbyt dużą wartość $R_{n\max}$, część atomów na powierzchni jest traktowana jako atomy wewnętrzne o pełnej powłoce koordynacyjnej; gdy $R_{n\max}$ jest zbyt małe, nie dostrzegane są regularne lokalne struktury o większym rozmiarze. W obu przypadkach skutkuje to zaniżeniem liczby uporządkowanych atomów klastra. Żeby to wyeliminować, trzeba pozwolić by $R_{n\max}$ wzrastał wraz z temperaturą klastra. Na końcu trzeba też wspomnieć, że metoda WK zyskałaby dużo gdyby miała dodatkową możliwość ilościowej oceny deformacji kształtu identyfikowanych wielościanów koordynacyjnych, np. przy użyciu harmonik sferycznych jak w metodzie BOO.

4.3.2.2. Formowanie klastrów LJ w symulacjach Monte Carlo

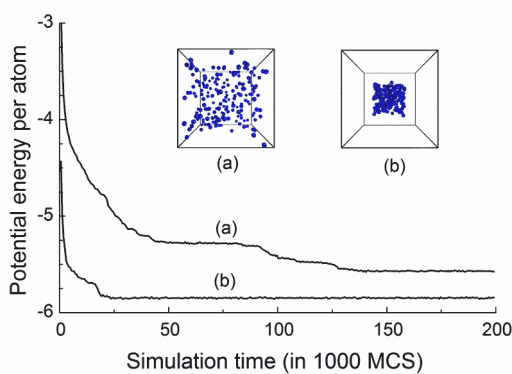
W analizie własności symulowanych klastrów konieczne jest żeby zawierał on ściśle określoną liczbę atomów N powiązanych siłami wzajemnego oddziaływania oraz był odpowiednio długo symulowany/równowagowany w celu osiągnięcia równowagi termodynamicznej i ustabilizowania parametrów klastra dla wybranej jego temperatury T . Metody otrzymywania klastrów zaprezentowano w pracach [H1-H3]. Prace [H1, H3, H6-H8] opisują wyniki symulacji wykonane metodą Monte Carlo (MC) dla zespołu kanonicznego, gdzie stałe w czasie są: temperatura T , liczba atomów w układzie/zespole N_{sys} oraz objętość układu V . Pozostałe prace [H2, H4, H5, H9, H10] dotyczyły wzrostu klastrów, gdzie zarówno N jak i N_{sys} zwiększają się w miarę wzrostu klastra na wprowadzonym do komórki zarodku. Wspólne dla wszystkich moich prac jest wykorzystanie oddziaływania międzyatomowego danego potencjałem Lennard-Jonesa

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

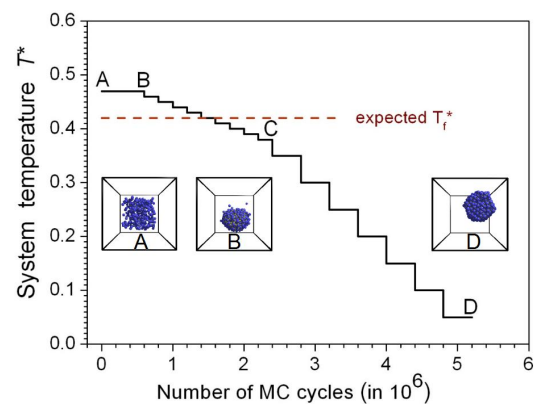
który został obcięty w odległości $r_{\text{cut}} = 3,4 \sigma$. W celu łatwego przeliczenia uzyskanych wyników z układu cząsteczek LJ na układ atomów cięższych gazów szlachetnych, używałem zredukowanych jednostek długości, energii i temperatury – odpowiednio równych σ , ϵ i ϵ/k_B – oznaczając wtedy tak podaną wielkość gwiazdką. Stosowałem też zawsze periodyczne warunki brzegowe poprzez powielenie obrazu sześcienniej komórki centralnej o długości krawędzi L w trzech wymiarach X, Y i Z wypełniając nią całą przestrzeń. Przy pisaniu kodu programu symulacyjnego wykorzystywałem rozwiązania proponowane m. in. w literaturze [22, 23].

a) *Formowanie klastra z losowo rozmieszczonych jonów albo wycinania ze struktury krystalicznej*

Żeby uzyskać klastery LJ zawierający ściśle określoną liczbę atomów N , należy umieścić wszystkie te atomy w losowo wybranych położeniach w centralnej części sześcienniej komórki symulacyjnej o długości krawędzi $L' < L$. W czasie procesu równowagowania losowa konfiguracja startowa atomów, w wyniku przemieszczeń atomów w kolejnych krokach/cykłach MC, przyjmuje kształt zbliżony do sferycznego i staje się jednym klastrem. Stwierdzono metodą prób i błędów, że taka metoda tworzenia klastra jest efektywna w osiągnięciu minimum energii potencjalnej, gdy $L'^* \approx 1,5 \cdot N^{1/3}$ [H1]. Na rys. 4 są pokazane dla porównania zmiany energii potencjalnej klastra podczas jego tworzenia z konfiguracji atomów umieszczonych: a) w całej komórce symulacyjnej, b) w obszarze centralnym komórki. Powolnie i nie prowadzące do głębokiego minimum energii potencjalnej zmiany wynikają z tworzenia wielu izolowanych klastrów, szczególnie w niskiej temperaturze $T^* = 0,05$. Korzystniej jest też formować klastery w wyższej temperaturze, gdyż osiągamy wtedy dużo wyższe uporządkowanie: $F_0 = 0,53$ dla $T^* = 0,05$ i $0,96$ dla $T^* = 0,25$ [H1].



Rys. 4. Zmiany wartości E_p/N układu podczas symulacji tworzenia klastra LJ_{201} w $T^* = 0,05$; wersja kolorowa rys. 1 z pracy [H1].



Rys. 5. Wykres skokowych zmian temperatury układu podczas symulacji chłodzenia klastra; rys. z pracy [H3].

Symulacje MC często trzeba przeprowadzać dla konfiguracji początkowej klastra, która ma określony kształt lub defekt strukturalny. Może być on otrzymany przez wycięcie fragmentu idealnej struktury krystalicznej przez bryłę o zadanym kształcie. W tym przypadku mamy ograniczony wpływ na ilość atomów klastra, tzn. zwiększając wielkość bryły mamy duże skokowe przyrosty N , zwykle $\Delta N \gg 1$. W pracy [H2] zarodek do wzrostu klastra był wycięty z idealnej struktury fcc przez sferę i miał kształt ściętego ośmiościanu oraz $N = 201$. Gdy zastosowany został ośmiościan foremny o odpowiedniej wielkości, otrzymałem klastery fcc o rozmiarze $N = 3281$ [H5]. Analizując wzrost zdefektowanych klastrów [H4], byłem w stanie wprowadzić do klastra o strukturze fcc i kształcie ośmiościanu foremnego, jak z pracy [H5], dwa krzyżujące się defekty płaszczyznowe omawiane w pracy [7]. Ostatecznie zdecydowałem się skorzystać z oryginalnego pliku konfiguracyjnego, dostarczonego mi w ramach współpracy przez van de Waala, aby usunąć ewentualne zastrzeżenia, że możliwa drobna różnica w strukturze klastra prowadzi do wzrostu klastra innego niż postulowany.

b) Otrzymywanie ciekłych klastrów

Już w pracy [H1] opisane są ciekłe klastry LJ o rozmiarze $181 \leq N \leq 201$ otrzymane w procesie skokowego podnoszenia temperatury klastra od $T^* = 0,05$ do $T^* = 0,49$, przy czym przyrost temperatury następował zawsze o $\Delta T^* = 0,02$ po 400 tys. kroków MC. Podczas takiej symulacji dochodziło do całkowitego stopnienia początkowo idealnej struktury klastra fcc, hcp albo bcc, co przejawiało się praktycznie całkowitym zanikiem lokalnych struktur fcc, hcp i dec i stosunkowo nieliczną, ale stałą obecnością jednostek ico. Obecność jednostek ico to cecha struktury wewnętrznej ciekłych klastrów LJ [H7].

Inny, szybszy sposób otrzymania klastrów ciekłych zastosowano w pracy [H7]. Ciekły klaster był uzyskiwany przez równowagowanie w zadanej temperaturze losowej konfiguracji N_{sys} atomów umieszczonych w centralnej części komórki symulacyjnej. Gdy ta temperatura była wystarczająco wysoka, atomy tworzyły bezpośrednio klaster ciekły o rozmiarze N . Różnica między wartościami N_{sys} i N jest równa liczbie atomów pary N_v zawartych w komórce symulacyjnej wokół klastra; liczba N_v staje się coraz mniejsza, gdy temperatura klastra maleje.

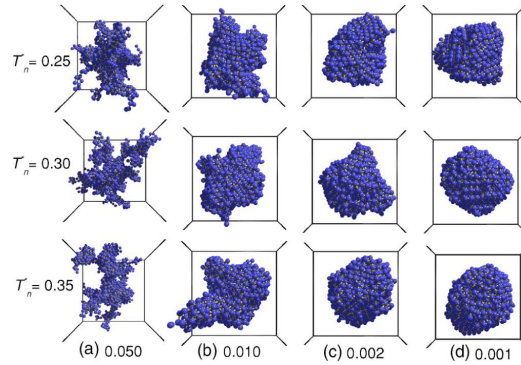
c) Otrzymywanie stałych klastrów z chłodzonej nanokropki

Chłodzenie klastrów ciekłych w celu ich zestalenia zostało zaproponowane w [H3] jako proces realizowany w szeregu symulacji NVT Monte Carlo, analogicznie do opisanego powyżej grzania, tj. metodą skokowego obniżania temperatury pokazaną na rys. 5. Na pierwszym etapie A-B zaczyna się on od otrzymania zrównowagowanego ciekłego klastra (rys. 5B) o zadanym rozmiarze N metodą opisaną powyżej w punkcie b. Potem następuje szereg etapów trwających 200000 cykli MC każdy i kończących się skokowym zmniejszeniem temperatury o $\Delta T^* = 0,01$ w szerokim przedziale B-C wokół przewidywanej temperatury zestalenia klastra. Po zestaleniu chłodzenie w przedziale C-D jest szybsze, gdyż spadek temperatury zachodzi o $\Delta T^* = 0,05$ po 400000 cykli MC wykonanych w danej temperaturze T . Końcowy klaster (rys. 5D) ma część ścian płaskich wskazujących na duże uporządkowanie atomów w klastrze.

d) Wzrost klastra z zarodka umieszczonego w przeschłodzonej parze

Żeby osiągnąć osadzenie się atomów na początkowym klastrze/zarodku, symulacje Monte Carlo przeprowadzałem w niestandardowy sposób w ramach opracowanego dwutemperaturowego modelu wzrostu [H2]. W modelu dzieli się komórkę symulacyjną na dwa obszary: i) obszar klastra i najbliższe otoczenie mają temperaturę T_n odpowiadającą wartości doświadczałnej, ii) reszta komórki to obszar pary o wysokiej temperaturze T_v . Gdy błądzące ruchem chaotycznym atomy trafiają z obszaru pary w okolice zarodka, mają szansę w niższej temperaturze na przyłączenie się do niego i powiększenie liczby jego atomów N . Żeby utrzymać stałą wartość koncentracji pary n_v , podczas wzrostu zarodka dodawane są nowe atomy do komórki symulacyjnej.

Kształtowanie się struktury klastra zależy od początkowej struktury zarodka: ciekły [H9] albo stały (idealny fcc [H5], konfiguracja odpowiadająca globalnemu minimum [H10] czy też fcc z defektami [H4]). Zależy też od koncentracji atomów w obszarze pary. Dla mniejszych wartości n_v wolniejszy jest wzrost klastra prowadzący do zwartych kształtów i dobrze uporządkowanej struktury (patrz rys. 6). Z tego też powodu w symulacjach była wybrana wartość $n_v = 0,002$ lub $0,001$ atomu/ σ^3 .



Rys. 6. Zmiany w kształcie klastrow przy $N \approx 1650$ rosnących w temperaturze T_n^* przy różnych koncentracjach pary n_v podanej na dole; rys. z pracy [H2].

4.3.2.3. Analiza parametrów klastra podczas symulacji

W symulacjach chłodzenia lub grzania klastra każdy etap w danej temperaturze T składał się z dużej liczby cykli/kroków Monte Carlo. W każdym z nich N_{sys} razy losowany był numer atomu do przesunięcia i obliczana zmiana jego energii oddziaływania z otoczeniem. Przemieszczenie było akceptowane lub odrzucone zgodnie z kryterium Metropolis'a, które służy do uzyskania rozkładu Boltzmana energii atomów. Po początkowym okresie równowagowania termodynamicznego (równy 100000 albo 200000 cykli MC w zależności od wielkości zmiany temperatury) następował okres uśredniania, czyli zbierania danych do obliczenia istotnych parametrów symulowanego układu. Co 10 kroków MC zapamiętywana była wartość energii potencjalnej E_p układu do obliczenia średniej energii potencjalnej układu przypadającej na atom $\langle E_p \rangle / N_{\text{sys}}$. Wartość E_p służyła też do obliczenia pojemności cieplnej układu przypadającej na jeden atom, nazwanej „specific heat” w [H3], i wyrażonej w stałej Boltzmana:

$$C_{v,a} = \frac{3}{2} + \frac{\langle E_p^{*2} \rangle - \langle E_p^* \rangle^2}{N_{\text{sys}} T^{*2}}, \quad (3)$$

której składnik $3/2$ pochodzi od energii kinetycznej nieobecnej w symulacjach MC. Duża wartość $C_{v,a}$ albo pik na wykresie $C_{v,a}(T^*)$ były wskaźnikami przejścia fazowego: topnienia [H1] albo krzepnięcia [H3]. Obliczana była też standardowo radialna funkcja dystrybucji $g(r_{a-a})$ atomów względem siebie, nazywana też dwucząsteczkową funkcją korelacji, oraz liczba atomów będących centrami regularnych wielościanów koordynacyjnych.

Wstępem do obliczania parametrów klastra była identyfikacja tworzących go atomów. Zastosowano w tym celu kryterium geometryczne – atom jest zaliczany do klastra jeśli leży w odległości nie większej niż $r_{\text{cl cut}} = 1,4 \div 1,5 \sigma$ od innego atomu już zaliczonego do klastra. Atomy nie zaliczone do klastra największego/głównego i ewentualnych kilku mniejszych w obszarze pary, są traktowane jako atomy fazy gazowej. Na każdym etapie symulacji - zwykle co 10 cykli MC - zapamiętywane były parametry największego klastra, aby na koniec etapu zapisać:

- średnią energię potencjalną atomu w klastrze $\langle E_p \rangle / N$,
- energię potencjalną atomu $E_{p,a}(r_{\text{SM-a}})$ w funkcji odległości od środka masy (SM) klastra,
- radialną koncentrację atomów nazywaną gęstością atomową klastra $\rho(r_{\text{SM-a}})$,
- radialne prawdopodobieństwo utworzenia wokół atomu regularnej struktury lokalnej $p_{\text{str}}(r_{\text{SM-a}}) = N_{\text{str}}(r_{\text{SM-a}}; r_{\text{SM-a}} + \Delta r) / N_{\text{cl}}(r_{\text{SM-a}}; r_{\text{SM-a}} + \Delta r)$, gdzie str = fcc, hcp, ico, dec lub bcc,
- giroskopowy promień klastra $R_g = \sqrt{5 \langle r_{\text{SM-a}}^2 \rangle} / 3$,
- radialny i średni współczynnik dyfuzji w klastrze, odpowiednio, $D_{\text{cl}}(r_{\text{SM-a}})$ i $\langle D_{\text{cl}} \rangle$.

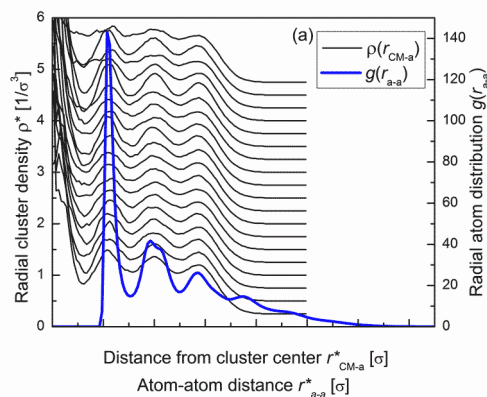
4.3.2.4. Struktura ciekłych klastrow

a) Obserwacje występowania warstw gęstości atomów wokół środka masy klastra

Symulacje ciekłych klastrow o $N = 55, 147, 201, 309, 561$ i 923 były wykonane w celu obliczenia ich radialnej gęstości atomowej i potwierdzenia istnienia warstw tej gęstości, raportowanych m. in. w pracach [24, 25], choć późniejsza praca Hocka i in. [26] zaprzeczała ich istnieniu. Wykonano po 20 niezależnych symulacji schładzania klastra każdego rozmiaru, a do analizy ich własności wybierano klastry możliwie bliskie temperatury krzepnięcia. Po uśrednieniu wyników $g(r_{a-a})$ dla wszystkich ciekłych klastrow o danym N uzyskano wykresy potwierdzające warstwowy charakter gęstości klastrow ciekłych, szczególnie widoczne dla klastrow najmniejszych LJ₅₅ i LJ₁₄₇ (rys. 1 z [H7]). Obliczenia liczby atomów zawartych w obszarze klastra od ŚM do kolejnych minimów gęstości pokazało [H7], że zgadza się ona dość dobrze z liczbą atomów wielopowłokowym klastrze ikosaedrycznym. Stanowi to znaczący ilościowy argument za podobieństwem strukturalnym tych klastrow, co było jednym z wniosków Moore'a i Al-Quraishi [24]. Ważnym moim wnioskiem z tej analizy ilościowej gęstości atomów w klastrze, było stwierdzenie, że w centralnym obszarze klastra od ŚM do pierwszego minimum (odległość $0,6 \sigma$) przebywa w przybliżeniu jeden atom (patrz tab. 2 w [H7]).

b) Pułapkowanie atomu w centrum klastra i wyjaśnienie budowy warstwowej

Istnienie sferycznych warstw na przemian zwiększonej i zmniejszonej radialnej gęstości ciekłych klastrow została powiązana z pułapkowaniem atomu w pobliżu ŚM klastra [H7]. Obliczyłem czasy takiego uwięzienia w jamie energii potencjalnej wokół ŚM klastra. Wyjątkowo duże czasy uwięzienia tego samego atomu mają miejsce w klastrach małych o $N = 55$, gdzie sięga nawet 30000 cykli MC podczas symulacji trwającej 200000 cykli MC. Uwięzienie to zostało wyjaśnione w [H7] energią oddziaływania atomu z pozostałymi atomami klastra, która ma swoje wyraźne minimum w ŚM klastrow o $N = 55$ i 147 . Obliczona siła wiążąca najbliższych sąsiadów spułapkowanego atomu jest dla tych dwóch klastrow skrajnie duża i wynosi odpowiednio $3,0$ i $0,6 \varepsilon/\sigma$, choć dla kolejnych większych klastrow zbliża się do zera. Siła ta unieruchamia więc nie tylko centralny atom, ale też najbliższych 12 sąsiadów, a te narzucają uporządkowanie kolejnej warstwy atomów. Podobne wnioski, nie poparte ilościowymi rozważaniami, o decydującej roli centralnego atomu podali Lewis i in. [27] analizując klastry złota. W pracy [H7] wyjaśnienie tworzenia się kolejnych warstw o większej koncentracji atomów ma swoje potwierdzenie w zaobserwowanej bardzo dobrej korelacji położenia maksimum radialnej gęstości klastra i radialnej funkcji dystrybucji pokazanej na rys. 7.



Rys. 7. Radialna koncentracja atomów klastra $\rho(r_{\text{ŚM-a}})$ względem ŚM dla 19 ciekłych klastrow LJ₁₄₇ porównana z radialną funkcją dystrybucji $g(r_{a-a})$ atomów klastra; rys. 4a z pracy [H7].

c) Cechy rozmieszczenia lokalnych struktur

Zbadałem rozmieszczenie w obrębie klastra lokalnych struktur obliczając funkcję $p_{\text{str}}(r_{\text{SM-a}})$, czyli prawdopodobieństwo, że wokół jakiegoś atomu w danej odległości od ŚM istnieje regularna struktura lokalna danego typu. Stwierdziłem, że dla klastrów o $N = 55$ funkcja $p_{\text{ico}}(r_{\text{SM-a}})$ ma duże maksimum w środku klastra, natomiast dla $N = 147, 309$ i 561 zarówno w środku klastra, ale o coraz mniejszej wartości, jak i w warstwie przypowierzchniowej (rys. 4 w [H7]). Tłumaczy to dlaczego w małych klastrach stała jednostka ico jest zlokalizowana w środku klastra, a w większych jednostki ico znajdują się najczęściej przy jego powierzchni.

4.3.2.5. Struktura klastrów zestalonych przez chłodzenie

a) Problem przejścia fazowego w klastrach

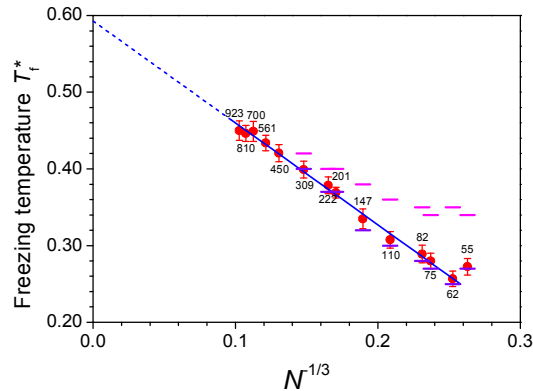
Stan klastra określa się jako ciekły lub stały, przy czym te fazy i przemiana fazowa mają w przypadku klastrów nieco inne cechy niż te obserwowane w materiałach makroskopowych. Spośród różnic warto wymienić fakt, że klastry stałe często nie posiadają struktury krystalicznej obejmującej cały klastrowy, a mają niekrystaliczną o pięciokrotnej symetrii jak np. w ikosaedrach lub dekaedrach złota [28] lub występują liczne defekty [29, 30]. Ponadto, stan ciekły i stały mogą współistnieć w szerokim przedziale temperatur obok siebie jak np. w nanocząstkach złota [31] albo zanikać i pojawiać się na przemian bez konieczności dostarczania lub zabierania energii (dynamiczne współistnienie faz) jak np. w klastrach Ar_{55} [32]. Zmiana fazy ciała stałego ma inny charakter – zachodzi w określonej temperaturze i wiąże się z pobraniem albo oddaniem ciepła do otoczenia. Dlatego w przypadku klastrów generalnie nie określa się przejścia między stanami stałym i ciekłym terminem przemiana fazowa, ale przemiana strukturalna. Temperatura takiej przemiany zależy od rozmiaru klastra, co obserwuje się w doświadczeniu [33] jak i symulacjach [27].

Symulacje schładzania klastrów LJ miały za cel zaobserwowanie jakie struktury powstaną w nich po zestaleniu [H3]. Przejście strukturalne było identyfikowane przez obserwację: a) wartości pojemności cieplnej $C_{v,a}$, b) pojawienia się większych ilości atomów będących centrami struktur lokalnych fcc, hcp lub dec. Pierwszy sposób dawał niejednoznaczne wyniki, gdyż często widoczne były na wykresie $C_{v,a}(T)$ dwa maksima (patrz rys. 2, 3 i 4 w pracy [H3]). Obserwacja zmian liczby jednostek struktury, tzn. regularnych wielościanów koordynacyjnych danej struktury, pozwalała na dokładniejszą obserwację przejścia strukturalnego. Ilościowa analiza polegała na obliczeniu liczby jednostek strukturalnych charakterystycznych dla ciała stałego $N_{\text{solid}} = N_{\text{fcc}} + N_{\text{hcp}} + N_{\text{dec}}$ oraz zastosowaniu następującego kryterium [H3]

$$N_{\text{solid}} \geq 10\% N. \quad (4)$$

b) Niestabilność struktury małych klastrów

Obserwacja zmian wielkości N_{solid} w funkcji czasu pozwoliła zaobserwować występowanie dynamicznego współistnienia faz w klastrach o $N \leq 309$. Przejawiało się to losowymi fluktuacjami wartości N_{solid} (patrz rys. 6 w pracy [H3]) – zmniejszaniem się nieraz do zera, by po pewnym czasie osiągnąć ponownie wartość na tyle dużą, że spełnione było kryterium (4) zestalenia/krzepnięcia klastra. Takie zmiany występują szczególnie często w klastrach LJ o $N \leq 147$. Jeśli dla jakiegoś etapu symulacji o zadanej temperaturze T układu/klastra zachodzi taka sytuacja, oznacza to, że jest ona jeszcze wyższa niż temperatura krzepnięcia T_f („f” od ang. freezing) i należy układ dalej ochładzać, aby otrzymać trwałą strukturę stałą. Jak pokazuje rys. 8, im klastrowy ma mniejszy rozmiar obszar dynamicznego współistnienia faz na osi temperatury jest generalnie szerszy.



Rys. 8. Zależność temperatury krzepnięcia klastra (czerwone koła) od rozmiaru klastra. Poziome linie oznaczają granicę górną (rózowy) i dolną (fioletowy) przedziału temperatur, w którym zachodzi dynamiczne współistnienie faz; z pracy [H3].

c) Zależność temperatury krzepnięcia od rozmiaru klastra

Rys. 8 ilustruje średnią temperaturę krzepnięcia badanych klastrów obliczoną na podstawie danych z 21 niezależnych symulacji chłodzenia klastra ciekłego tego samego rozmiaru. Poza jednym wyjątkiem $N = 55$, wszystkie wartości leżą w granicach odchylenia standardowego na linii prostej danej zależnością:

$$T_f^* = aN^{-1/3} + b, \quad (5)$$

gdzie $a = 1,33$ i $b = 0,593$. Zakładając kontynuację takiego trendu aż do rozmiarów makroskopowych ($N \rightarrow \infty$), parametr b ma interpretację temperatury krzepnięcia $T_f^*(\infty)$ objęściowej próbki. Z doświadczenia wiadomo, że dla argonu temperatura topnienia, równoznaczna z temperaturą krzepnięcia, wynosi 84 K [34], co po przeliczeniu na jednostki zredukowane daje $T_m^* = 0,68$. Otrzymana wartość $T_f^*(\infty)$ oznacza, że symulacje z pracy [H3] przewidują zestalenie argonu dla 13% przechłodzenia, co jest wartością porównywalną z 20% przechłodzeniem otrzymanym w symulacjach przez ten Wolde i in. [35].

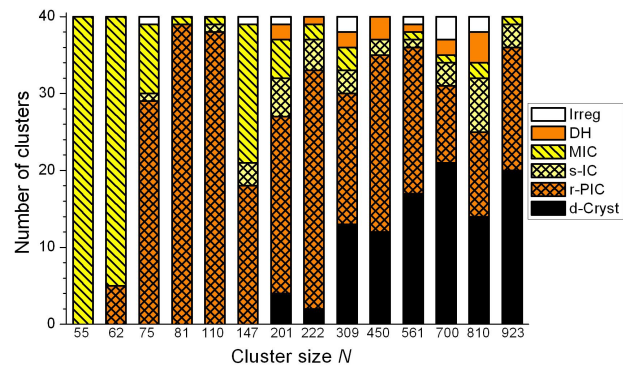
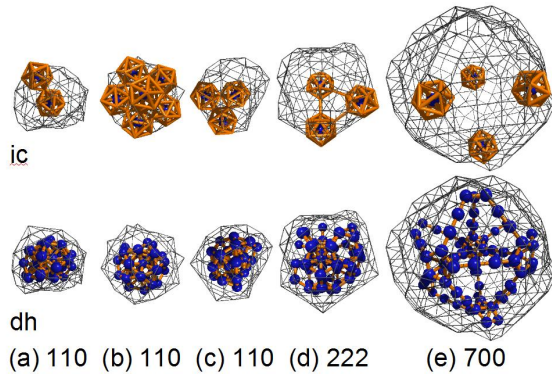
d) Klasyfikacja struktur wewnętrznych i zależność ich występowania od rozmiaru klastra

W pracy [H6] zająłem się gruntownym zbadaniem zagadnienia, jakie typy struktury wewnętrznej występują w klastrach zestalonych w procesie ochładzania i jak zmienia się ilość klastrów każdego typu wraz ze zmianą liczby atomów w klastrze. Każdy z 14 rozmiarów klastra z przedziału $55 \leq N \leq 923$ był chłodzony na drodze skokowych zmian temperatury w 40 niezależnych symulacjach poprzez zastosowanie innego zestawu liczb losowych w procedurach Monte Carlo. Po osiągnięciu temperatury końcowej $T^* = 0,05$ jego struktura wewnętrzna była analizowana przy pomocy metody WK, a potem wizualizowana i klasyfikowana.

Struktura wewnętrzna klastrów końcowych okazała się być dostatecznie regularna i dała się sklasyfikować – poza kilkoma przypadkami klastrów nieregularnych (Irreg) – do trzech grup:

1. Niekryształiczne o symetrii pentagonalnej: a) wielopowłokowe ikosaedryczne (MIC) z punktem symetrii w centrum klastra, b) powierzchniowo-ikosaedryczne (s-IC), c) dekaedralne (DH) z jedną osią symetrii pięciokrotnej.
2. Regularne poliikosaedryczne (r-PIC) – cechuje je obecność kilku jednostek ico w wierzchołkach trójkątów lub czworościanów równobocznych. Wielościanny koordynacyjny ico w zależności od rozmiaru klastra: stykają się wierzchołkami, są połączone lub odseparowane (rys. 2 w [H7]).
3. Zdefektowane kryształiczne: a) warstwowe fcc-hcp (L), b) zdefektowane warstwowe fcc-hcp (dL), c) tetraedralne fcc (t-FCC).

Wśród zaobserwowanych struktur, nowo odkrytym typem są klastry r-PIC pokazane na rys. 9. Ich obecność była już zgłoszona w pracach [H1, H2], w pracy [H6] potwierdziłem jej powszechne występowanie w chłodzonych klastrach małych i średnich, a w [H9] w rosnących dużych. Moje ostatnie, nieopublikowane jeszcze wyniki [36] pokazują, że struktura r-PIC jest też stale obecna w chłodzonych dużych klastrach LJ o rozmiarze $1055 \leq N \leq 8013$.



Rys. 9. Położenie wielościanów koordynacyjnych ico i centralnych atomów struktury dec w klastrze poliikosaedrycznym; fragment rys. 2 z [H6].

Rys. 10. Zależność liczby klastrów o określonym typie struktury dla różnych rozmiarów klastra; rys. z [H6].

Diagram z rys. 10 pokazuje ilość każdego z typów struktury wśród 40 otrzymanych klastrów. Widać na nim ilościową dominację struktur MIC oraz r-PIC wśród klastrów mniejszych o $N \leq 147$. Od rozmiaru $N = 201$ maleje stale udział struktury MIC, a pojawia się coraz liczniej zdeformowana krystaliczna (dCryst). Jak pokazuje to rys, wśród klastrów większych o rozmiarze $N \geq 309$ struktura d-Cryst występuje niemal w tej samej ilości co r-PIC. Analiza energii wiązania klastrów tych dwóch typów (patrz rys. 5 z [H6]) pokazała, że dla $N > 280$ silniej związane są klastry zdeformowane krystaliczne i one powinny przeważać ilościowo wśród klastrów gdyby decydowała tylko energia wiązania. Występowanie tak licznych klastrów r-PIC przypisano więc efektowi kinetycznemu ułatwiającemu ich tworzenie się, a jeden z takich przypadków zilustrowano w pracy [H6].

4.3.2.6. Kształtowanie się struktury i efekty kinetyczne podczas wzrostu klastrów

Początkowym celem symulacji wzrostu była próba uzyskania struktury fcc w dużych klastrach, co byłoby ważnym krokiem w kierunku rozwiązania problemu RGS (ang. rare-gas solid) niezgodności przewidywanej struktury hcp kryształów cięższych gazów szlachetnych z eksperymentem, gdzie obserwowana jest struktura fcc [37]. Symulacje wzrostu okazały się skutecznym sposobem na uzyskiwanie w stosunkowo krótkim czasie dużych klastrów. Tworzenie się warstw atomów na powierzchni rosnącego klastra dało możliwość obserwowania efektów kinetycznych odpowiedzialnych za tworzenie struktury nie tej preferowanej energetycznie tzn. o najwyższej energii wiązania $|E_p|/N$, ale takiej która formuje się najszybciej.

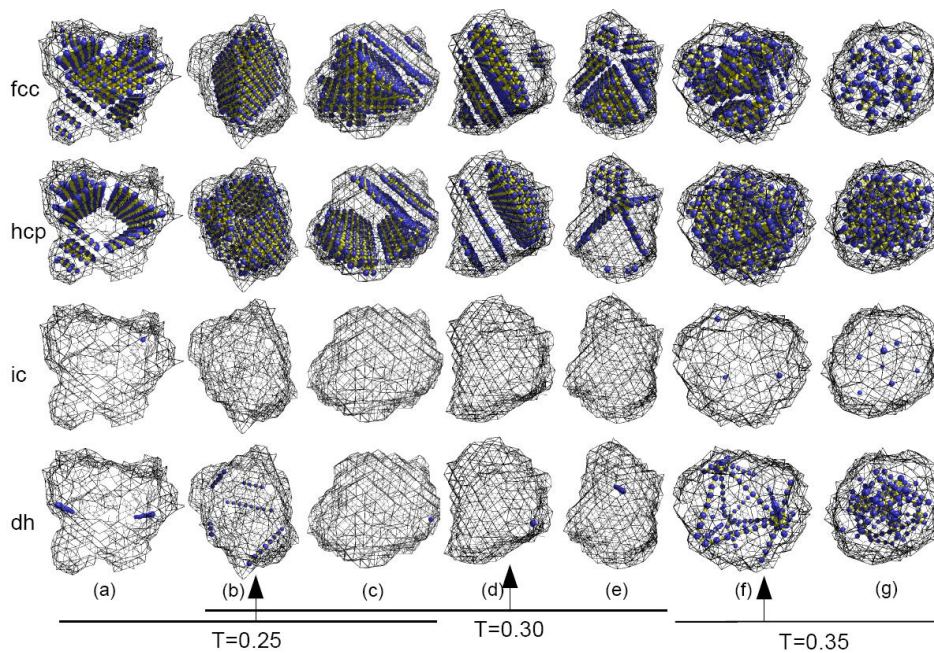
a) Zarodki stałe o idealnej strukturze fcc

Dwie prace [H2, H5] były poświęcone wzrostowi klastrów rozpoczynającemu się od zarodka, który jest wycinkiem o wybranym kształcie idealnej struktury fcc. Każdy z nich przed rozpoczęciem osadzania atomów jest poddany odpowiednio długiemu równowagowaniu, pozwalającemu dostosować strukturę klastra, szczególnie na jego powierzchni, do danej temperatury wzrostu. Ta temperatura była najczęściej wybierana jako zbliżona do temperatury

klastrów argonu znanej z doświadczenia: 35 ± 4 K [8] i 37 ± 4 K [38]; w jednostkach zredukowanych te temperatury wynoszą odpowiednio $T^* = 0,29$ i $0,31$.

W pierwszej z prac [H2] zarodkiem był kulisty fragment struktury fcc zawierający 201 atomów. Po równowagowaniu w temperaturze $T^* = 0,25$ nie pojawiły się nowe struktury, natomiast w $T^* = 0,30$ i $0,35$ wykształciły się przy powierzchni klastra monowarstwy hcp. W niektórych klastrach w temperaturze $T^* = 0,35$ utworzyły się również liniowe łańcuchy dec w miejscu kontaktu dwóch monowarstw hcp. Żeby sprawdzić czy możliwe jest uzyskanie czystego klastra fcc podczas wzrostu, wykonano dla dwóch koncentracji pary $n_v^* = 0,002$ i $0,001$ po 10 niezależnych symulacji wzrostu zarodka w $T^* = 0,25$ aż do osiągnięcia ok. 2000 atomów w klastrze. Dla sprawdzenia wpływu transformacji struktury powierzchniowej od fcc do hcp+dec na tworzenie się struktury wśród nowo dodanych atomów, przeprowadzono analogiczne symulacje w dwóch wyższych temperaturach $T^* = 0,30$ i $0,35$. Uzyskano w ten sposób 60 klastrów końcowych o $N \approx 2000$ oraz liczne klastry mniejsze będące zapisami położeń atomów tych rosnących klastrów co $\Delta N = 25$.

Analiza i wizualizacja struktury wewnętrznej otrzymanych klastrów pokazała, że wszystkie z nich ewoluują do struktury zdeformowanej, tzn. nie ma wśród nich takiego, w którym rozwijałaby się tylko struktura fcc. W większości z nich (53 spośród 60) defekty płaszczyznowe hcp czy liniowe dec są rozmieszczone w sposób regularny tak, że można sklasyfikować je do sześciu podstawowych typów struktury klastra pokazanych na rys. 11: a) kolumnowy fcc, b) tetraedryczny fcc (t-FCC), c) zdeformowany warstwowy fcc-hcp (dL), d) warstwowy fcc-hcp (L), e) dekaedralny (DH), f) politetraedryczny, nazwany później regularnym poliikosaedrycznym (r-PIC) [H3, H6]. Na rys. 11g pokazana jest też struktura nieregularna. Regularność struktury wewnętrznej wynika z występowania tylko trzech możliwych kątów pochylenia względem siebie warstw gęstego upakowania w idealnej strukturze fcc: 0° , $\alpha = 70,5^\circ$ i $\beta = 109,5^\circ$. Dlatego też nowo tworzone warstwy hcp w symulowanym klastrze mogą sąsiadować ze sobą pod kątami zbliżonymi do powyższych trzech – są równoległe w klastrach typu L, położone pod kątem β w t-FCC, r-PIC i większości dL, oraz pod kątem α i β w kolumnowych fcc i niektórych dL.



Rys. 11. Typy struktury wewnętrznej obserwowanej wśród rosnących klastrów o $N \approx 1650$ atomów. Poziome linie i strzałki pokazują, odpowiednio, typowe i najczęściej występujące struktury; rys. z [H2].

Tworzenie defektów płaszczyznowych hcp ma związek z błędami ułożenia nowych atomów osadzających się na warstwach (111) gęstego upakowania struktury fcc. Skutkuje to inną sekwencją kolejnych warstw: ...ABCABA zamiast ...ABCABC, a to oznacza pojawienie się monowarstwy hcp na powierzchni rosnącego klastra. Gdy taka monowarstwa jest małą wyspą, może dojść do jej przekształcenia w monowarstwę fcc. Gdy jednak powiększy się znacznie lub zostanie przykryta przez osadzające się nowe atomy, jej istnienie jest już praktycznie pewne. Rozrasta się wtedy w sposób niezakłócony po powierzchni (111) i staje się stałym defektem płaszczyznowym klastra. Na tej istniejącej monowarstwie hcp może osadzić się kolejna monowarstwa hcp przekształcając ją w warstwę podwójną hcp albo, w wyniku kolejnych błędów ułożenia, uformuje się warstwa atomów fcc. Ten mechanizm jest odpowiedzialny za powszechne występowanie naprzemiennych warstw gęstego upakowania fcc-hcp obserwowane np. w pracach [H2, H4, H5, H9]. Należy go zaliczyć do efektów kinetycznych, gdyż energia wiązania czystego klastra fcc lub hcp byłaby wyższa niż klastra warstwowego fcc-hcp.

Drugi efekt kinetyczny odpowiedzialny jest za powstawanie defektów liniowych o pięciokrotnej symetrii złożonych z jednostek struktury dec. Już w pracy [H2] zauważyłem, że dwie monowarstwy hcp spotykające się na powierzchni klastra pod kątem $\alpha = 70,5^\circ$ wytwarzają liniowy łańcuch jednostek dec o symetrii pięciokrotnej, a początkowy kąt zbliżony do $70,5^\circ$ przekształca się w $72^\circ = 360^\circ/5$, co musi być korzystne energetycznie. Ten mechanizm formowania liniowych defektów dec został również zaobserwowany podczas wzrostu klastrów fcc z zarodka w kształcie ośmiościanu foremego i zawierającego 3281 atomów [H5], które rosły w dwóch różnych temperaturach aż do osiągnięcia $N \approx 10000$. Stwierdziłem tam, że połączenie hcp-dec-hcp odpowiedzialne jest za stabilizację monowarstw hcp na powierzchni, a więc sprzyja tworzeniu się i propagacji defektów płaszczyznowych hcp w klastrach [H10].

Porównując liczbę jednostek fcc i hcp w nowo utworzonej warstwie atomów, stwierdziłem wyraźną trzy-czterokrotnie większą liczbę jednostek strukturalnych fcc niż hcp [H5]. Wyjaśnieniem mogą być wyniki symulacji wykonane przez Somasi i in. [39]. Zaobserwowali oni uprzywilejowanie uporządkowania fcc, gdy pokrycie atomami powierzchni gęstego upakowania jest pośrednie między niskim i wysokim, odległość obciążenia potencjału LJ jest min. $3,25 \sigma$ a temperatura kryształu $T^* = 0,3$ lub $0,4$. Te warunki są spełnione w prezentowanych symulacjach, a efekt można określić entropowym, gdyż zależy od temperatury [40]. Drugi efekt – geometryczny – sprzyjający tworzeniu struktury fcc poprzez uniemożliwienie tworzenia połączenia hcp-dec-hcp stabilizującego monowarstwę hcp to kształt klastra. Jeśli jest on zbliżony do kulistego, gdy wierzchołki ośmiościanu ulegają destrukcji w wyższej temperaturze $T^* = 0,5$, monowarstwy nie mają szansy na kontakt pod kątem $\alpha = 70,5^\circ$. Kontakt przez krawędź jest możliwy, ale jest dla nich niekorzystny energetycznie jak pokazałem to w pracy [H5].

b) Zarodki z wprowadzonymi sztucznie defektami

Van de Waal zauważył [7, 37], że typowe dla wielu klastrów globalnego minimum gęsto upakowane powierzchnie komplikują dołączanie nowych atomów. Dlatego tylko takie klastry będą preferowane podczas wzrostu, których płaskie ściany charakteryzują się obecnością nieznikających stopni. W tym celu van de Waal wprowadził dwie pary przecinających się defektów płaszczyznowych hcp do wnętrza klastra fcc o kształcie idealnego ośmiościanu fcc i rozmiarze $N = 3281$ atomów.

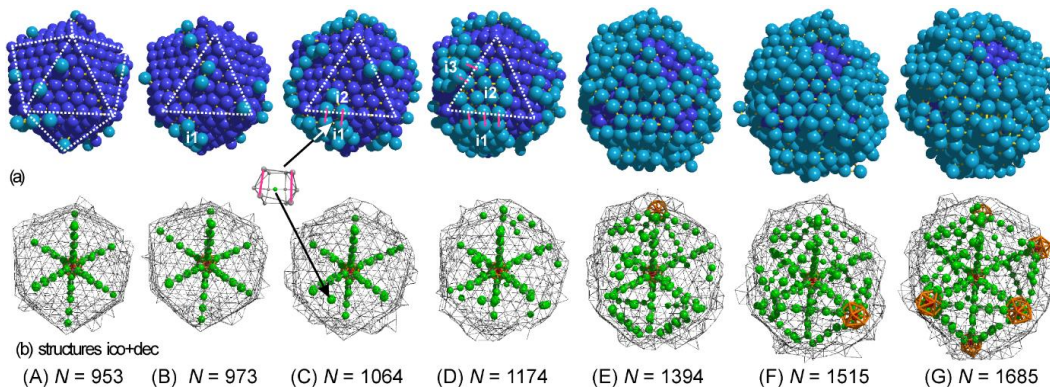
W pracy [H4] sprawdziłem możliwość uzyskania stabilnego wzrostu fazy fcc przez wykorzystanie tego zarodka z defektami, które mają stymulować wzrost struktury fcc klastra. Wykonałem dwie serie po ok. 30 symulacji wzrostu klastra LJ₃₂₈₁ dla $T^* = 0,30$ (36 K dla Ar) i $T^* = 0,50$ (60 K dla Ar) kończących się na $N \approx 9900$. W wyższej temperaturze miał miejsce stabilny

wzrost fazy fcc w klastrze aż do $N \approx 6000$ głównie dzięki: (i) istnieniu wprowadzonego defektu strukturalnego indukującego tworzenie jednostek fcc oraz (ii) zaokrąglonej powierzchni klastra niesprzyjającej stabilizacji warstw hcp (efekt geometryczny). Było to więc potwierdzenie dużej roli defektów strukturalnych w tworzeniu struktury klastra.

Trzeba dodać, że podczas dalszego wzrostu do $N \approx 9900$ w około 50% końcowych klastrów zaobserwowałem tworzenie szkodliwych defektów w postaci wbudowanych w obszary fcc klastra warstw hcp utworzonych na powierzchni. Dodatkowo, w niższej temperaturze istnienie defektów promujących fcc nie zapobiegało powstawaniu od początku wzrostu licznych defektów płaszczyznowych hcp. Uznałem więc, że taki lub inny defekt promujący wzrost fcc mógłby pomóc w wyjaśnieniu tworzenia się struktury fcc w przechłodzonym ciekłym np. argonie, gdzie temperatura jest zbliżona do $T^* = 0,5$. W niskiej temperaturze klastrów eksperymentalnych takie defekty nie spełniają swojego zadania i nie kontynuowałem już badań w tym obszarze.

c) Zarodki o strukturze globalnego minimum

Wzrost klastrów o strukturze MIC i DH był symulowany [H10] w celu sprawdzenia czy podczas wzrostu struktura wewnętrzna będzie zachowana a wzrośnie tylko jej wielkość, czy też będą wykształcać się jakieś defekty na powierzchni klastra. Z bazy globalnych minimów klastrów LJ [5] wybrałem cztery klastry: ikosaedr Mackaya ($N = 561$ i 923), ikosaedr z luką po atomie w centrum klastra ($N = 850$) [41] i dekaedr Marksa ($N = 823$) [41]. Wzrost z pary o gęstości $0,001$ atomu/ σ^3 trwał aż do osiągnięcia przez klaster liczby $N \approx 3300$ atomów.

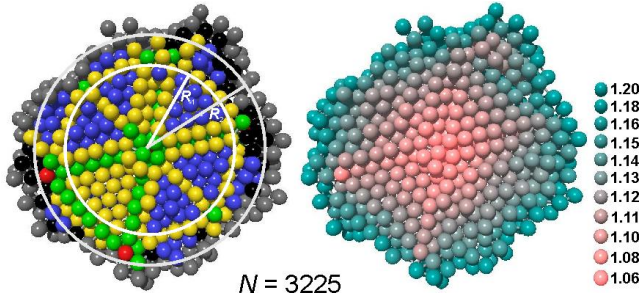


Rys. 12. Sposób osadzania się nowych atomów na powierzchni i zmiana struktury wewnętrznej podczas wzrostu klastra typu Mackaya o $N = 923$. Na powierzchni klastra C wskazana została pierwsza jednostka dec inicjująca połączenie hcp-dec-hcp; fragment rys. z [H10].

Jak można zobaczyć na rys. 12, nowe atomy dołączane do powierzchni (111) klastra tworzą coraz większe wyspy. Gdy dwie z nich zetkną się przy krawędzi klastra (klaster C), tworzy się połączenie hcp-dec-hcp, gdzie centra jednostek dec są atomami z krawędzi początkowego klastra. Dalsze dodawanie atomów powoduje powiększanie się tego łańcucha jednostek dec, który ostatecznie zostanie zakończony (klaster G) dwoma jednostkami ico – każda w miejscu skrzyżowania się z innym łańcuchem dec. Takie tworzenie się nowych łańcuchów dec odbywa się na każdej krawędzi początkowego klastra Mackaya i dlatego obraz struktury wewnętrznej zmienia się z ikosaedrycznej na regularną poliikosaedryczną. Przemianę z rys. 12 można zapisać jako: MIC \rightarrow r-PIC6, gdzie „6” oznacza rozmiar struktury r-PIC wyrażony w odległościach międzyatomowych między centrami ico.

Przemiana MIC \rightarrow r-PIC nie jest korzystna energetycznie, gdyż klastry LJ o symetrii ikosaedrycznej są najsilniej związane aż do rozmiaru $N = 2000$ [42]. Oznacza to, że połączenie hcp-dec-hcp indukuje zmianę struktury będącą efektem kinetycznym. W pracy [H10] pokazałem, że korzystne energetycznie dla pewnej grupy atomów na powierzchni klastra jest utworzenie tego

połączenia, mimo że klastery jako całość straci, tzn. będzie słabiej związane. Tabela 2 pokazuje, że w centralnej części klastra najsilniej energetycznie związane jest atom fcc. Tworzenie się nowej struktury odbywa się jednak na powierzchni, a tu największą energią oddziaływania z otaczającymi atomami ma atom z łańcucha dec nie sąsiadujący z atomem ico, co oznaczyłem dec@lico.



Rys. 13 (z lewej) Atomy struktury wewnętrznej w centralnej warstwie klastra r-PIC7: ● fcc, ● hcp, ● ico, ● dec, ● nieregularne, ● powierzchniowe. (z prawej) Średnia odległość do najbliższych sąsiadów wyrażona w σ . Kolor szary oznacza optymalną odległość i brak lokalnego naprężenia; rys. z [H10].

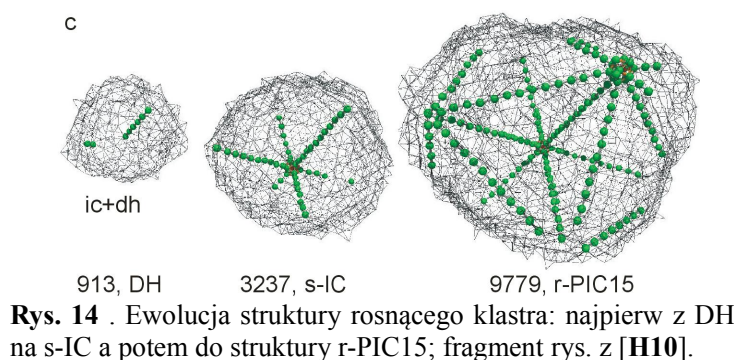
Local structure	$0 \leq R \leq 6.0$		$6.0 \leq R \leq 8.0$	
	$\langle E_p \rangle$ [e]	N_{str}	$\langle E_p \rangle$ [e]	N_{str}
fcc	<u>-15.515</u>	377	-14.791	258
hcp	-15.455	498	-14.846	438
hcp@dec	-15.445	371	-14.902	351
ico	-9.135	1	-13.508	8
dec	-15.018	77	-14.937	151
dec@lico	-15.173	62	<u>-15.047</u>	87
dis	-15.323	2	-14.166	167

Tab. 2. Energia oddziaływania centrów struktur lokalnych z sąsiadami w kulistych obszarach o promieniach R_1 i R_2 zaznaczonych na rys. 13. Podkreślona jest największa energia oddziaływania dla każdego obszaru; tab. z [H10].

d) Zarodki ciekłe

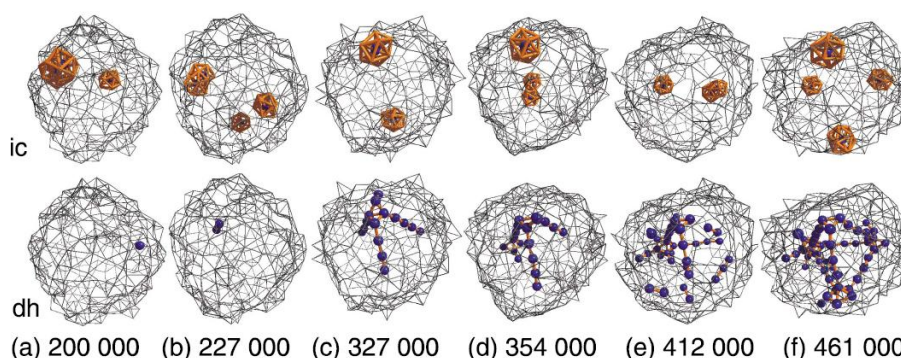
Celem symulacji było otrzymanie klastrów w procesie zbliżonym do rzeczywistego przez to, że: i) temperatura wzrostu jest zbliżona do eksperymentalnej, ii) zarodkiem jest najmniejszy klasteryk ikosaedryczny LJ_{13} , który powinien tworzyć się w rzeczywistości jako silnie związane. Cztery serie symulacji Monte Carlo przeprowadzono w stałej temperatury $T_n^* = 0,25, 0,30, 0,35$ i $0,40$ z przesyconej pary LJ o koncentracji $0,001$ atomu/ σ^3 . Na pierwszym etapie symulacji wszystkie 504 symulowane klastry (ponad 100 niezależnych procesów wzrostu dla każdej analizowanej temperatury) osiągnęły rozmiar $N \approx 1000$. Praktycznie wszystkie otrzymane klastry w drugim etapie symulacji wzrastały aż do 3300 atomów, natomiast w trzecim etapie symulowane były wybrane regularne struktury osiągając $N \approx 9800$.

Analiza strukturalna i wizualizacja wykazały, że na pierwszym etapie klastry powiększając liczbę atomów przeszły ze stanu ciekłego w stały przekraczając linię krzepnięcia/zestalenia znaną z pracy [H3] i podaną tu równaniem 5. Wiele z otrzymanych w ten sposób klastrów stałych, tj. odpowiednio 10%, 29%, 34% i 66% dla powyższych temperatur, było dobrze uporządkowanych reprezentując głównie strukturę regularnej poliikosaedryczną (przykład na rys. 14) i warstwową fcc-hcp. Wizualizacja wewnętrznej struktury rosnących regularnych klastrów od ich zestalenia do końcowego rozmiaru $N \approx 9800$ ujawniła, że: i) warstwowa struktura klastra fcc-hcp zachowuje charakter, jeśli warstwy fcc są relatywnie cienkie tak, że nie wykształcają monowarstw hcp na powierzchni, ii) klastry r-PIC początkowo utrzymują strukturę podczas wzrostu do $N \approx 3000$, ale jej późniejszy wzrost prowadzi do tworzenia nieuporządkowanych regionów. Rys. 3 pozwala wyjaśnić tę sytuację ilościowo – widzimy na nim zarówno malejącą energię wiązania jak i malejącą wartość parametru uporządkowania struktury klastra r-PIC. Jest to spowodowane powstawaniem coraz większych naprężeń, gdy czworościany foremne fcc klastrów r-PIC usiłują wypełnić coraz większą przestrzeń, a to z geometrycznego punktu widzenia jest niemożliwe.



4.3.2.7. Zarodkowanie podczas krzepnięcia ciekłych klastrów

Symulacje tworzenia się struktury stałej w zestalającym się klastrze ciekłym, nakierowane na badanie procesu tworzenia zarodka, są spotykane w niewielu pracach. Warto tu wymienić artykuły: Valkealahti i Manninen [43] z obrazami krystalizujących klastrów miedzi, Bartella i in [44] o krystalizacji klastrów cząsteczkowych (NaCl , SeF_6), Nama [16] analizujący tworzenie się struktury ikosaedrycznej w klastrze Au_{561} oraz Asuquo i Bowlesa [30] omawiający krzepnięcie nanokropki złota do różnych struktur. Tylko w dwóch ostatnich pracach zastosowano metodę analizy struktury lokalnej umożliwiającą precyzyjne zlokalizowanie poszczególnych struktur w klastrze. Mając narzędzie w postaci programu analizującego strukturę klastrów metodą WK i pliki konfiguracyjne z licznych symulacji chłodzenia klastra [H3, H6] mogłem wybrać przypadki, które pomogłyby odpowiedzieć na aktualne pytania: gdzie w klastrze tworzy się zarodek fazy stałej, jaki jest jego krytyczny rozmiar oraz kiedy wykształca się w nim struktura, która obejmie potem cały klastr?

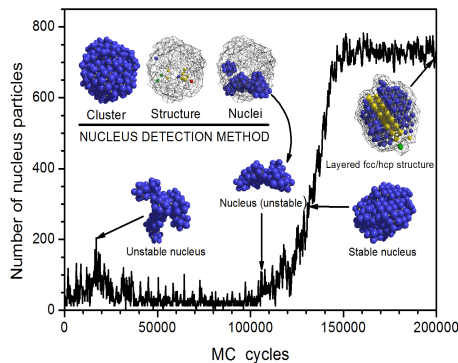


Rys. 15. Ewolucja struktury klastra LJ_{810} zestalającego się w temperaturze $T^* = 0,44$ pokazana przez położenia jednostek struktury (tu ico i dec) dla różnych cykli MC. Przemiana zainicjowana w (c) przez jednostkę ico na powierzchni klastra prowadzi w (f) do w pełni rozwiniętej struktury r-PIC6; fragment rys. z [H6].

Już w pracy [H6] zaprezentowałem obrazy tworzenia się struktury r-PIC w klastrze LJ_{810} . Jak pokazuje to rys. 15, przemianę strukturalną rozpoczynała struktura ico na powierzchni klastra od której zaczynają rozchodzić się coraz dłuższe z czasem trzy łańcuchy dec. Gdy osiągają one powierzchnię klastra, tworzą zwykle nową jednostkę ico i nowe łańcuchy dec wychodzące z niej. Na końcu tworzy się regularna sieć łańcuchów dec i jednostek ico charakterystyczna dla r-PIC6. Ten zaobserwowany proces tworzenia się nieoptymalnej energetycznie struktury dobrze ilustruje działanie efektu kinetycznego, który jest jeszcze mało poznany. Uznałem, że warto go dokładniej zbadać analizując tworzenie się klastrów warstwowych, gdzie naprzemienne warstwy fcc i hcp są łatwe do zauważenia nawet na wczesnym etapie rozwoju zarodka. Spośród 100 symulacji chłodzenia ciekłego klastra LJ_{923} , wybrałem 15 przypadków, które prowadziły do struktury warstwowej fcc-hcp.

a) Problem rozmiaru krytycznego i stabilności zarodka

W pracy [H8] przeprowadziłem szczegółową analizę zapisanych informacji $N_{str}(t_{sym})$, obserwując kiedy pojawia się większa liczba struktur typowych dla ciała stałego: fcc, hcp i dec. Gdy ich liczba sięga ok. 20, może to być moment tworzenia się zarodka krytycznego. Rys. 16 pokazuje, że zarodek jest złożony nie tylko z atomów będących centrami lokalnej struktury, ale i z ich najbliższych sąsiadów. Liczba atomów, która go tworzy, zmienia się w sposób nieregularny w czasie. Niekiedy pojawiają się zarodki dość duże (na rys. 16 ma on prawie 200 atomów), potem jednak zanikają. Z analizy wszystkich przypadków takich zarodków z 15 symulacji stwierdziłem, że średni rozmiar zarodka krytycznego $N_{nuc}^* = 146$ dla temperatury przechłodzonego klastra $T^* = 0,45$ [H8]. Ta wartość jest niemal identyczna z rozmiarem zarodka krytycznego oszacowanego na $N_{nuc}^* = 146$ w symulacjach przechłodzonej cieczy LJ w temperaturze $T^* = 0,5$ [45].



Rys. 16. Ilustracja sposobu identyfikacji zarodka struktury stałej w ciekłym klastrze, ewolucji czasowej rozmiaru zarodka i struktury w końcowym klastrze; abstrakt graficzny z [H8].

Żeby ocenić ilościowo stabilność struktury stałej obecnej w klastrze wprowadziłem parametr stabilności struktury N_{com}/N_{str} , który mówi jaka część atomów w regularnej strukturze istniejącej Δt_s cykli wcześniej, tworzy ją w danym momencie symulacji. Uzyskałem wyniki, które mówią, że zarodek zbliżony do krytycznego wymienia niemal połowę swoich atomów w ciągu $\Delta t_s = 200$ cykli MC [H8]. Zaskakujące było to, że gdy zarodek obejmuje niemal cały klastrowy (pozostaje ciekła warstwa przypowierzchniowa), ta wymiana dotyczy też sporego ułamka atomów, bo aż 10% z nich przechodzi do warstwy ciekłej, a na ich miejsce wchodzi atomy z tej warstwy.

b) Miejsce powstawania zarodka

Żeby ocenić położenie zarodka obliczałem: promień giroskopowy klastra R_g i zarodka $R_{g,nuc}$, położenie środka masy zarodka oraz odległość jego najbliższych i najdalszych atomów od ŚM. Wykresy wartości tych parametrów (patrz rys. 5 w [H8]) w funkcji czasu symulacji dla wszystkich 15 klastrów pokazały, że zarodki powstają zwykle wewnątrz klastra głęboko pod jego powierzchnią, czasem blisko ŚM klastra. W ten sposób wykluczyłem hipotezę, że tworzenie zarodków zaczyna się od powierzchni, jak zaobserwowano w symulacjach klastrów złota [16]. Zauważalna jest jednak tendencja do przesuwania się zarodka ku powierzchni wraz z jego wzrostem.

c) Ewolucja kształtu i struktury zarodka

W pracy [H8] dokonałem analizy kształtu zarodka w funkcji liczby jego atomów. Do rozmiaru $N_{nuc} \approx 450$ ten kształt jest rozgałęziony, potem staje się zwarty. Takie kształty były podane też przez Jungblut i Dellago [45]. O rozgałęzionych kształtach otrzymanych zarodków świadczą nie tylko ich obrazy, ale i średnia gęstość zarodka obliczona ze wzoru $\rho_{nuc} = N_{nuc}/(4\pi R_{g,nuc}^3/3)$. Zarodki na wczesnym etapie rozwoju mogą mieć $\rho_{nuc} = 0,5$ (niestabilne) lub $0,7$ (stabilne), a więc wartość dużo mniejszą niż średnia gęstość klastra ciekłego $\rho_{cl} = 0,92$ czy stałego $0,97$. Jego budowa warstwowa fcc-hcp zaczyna pojawiać się dla $N_{nuc} \approx 340$, a więc jeszcze przed osiągnięciem regularnego zwartego kształtu. Podczas dalszego wzrostu zarodka, warstwy fcc i hcp z reguły utrzymują swoją grubość, tak jak dzieje się to podczas wzrostu z fazy gazowej [H9].

4.4. Podsumowanie

W ramach podsumowania wyników prac [H1-H10] podaję w punktach swoje najważniejsze osiągnięcia w badaniach struktury klastrów Lennard-Jonesa:

1. Opracowanie oryginalnej metody Wielościanów Koordynacyjnych [H1] do analizy lokalnego uporządkowania atomów pozwalającej efektywnie rozpoznawać 5 regularnych lokalnych struktur. Metoda ta połączona w wizualizacją położenia poszczególnych struktur klastra stanowi efektywne narzędzie do określenia typu struktury wewnętrznej klastra – również takiego, w którym występują liczne defekty.
2. Pomysł na przejrzyste zobrazowanie niekryształicznej struktury wewnętrznej przez przedstawienie na rysunku sieci przestrzennej liniowych łańcuchów jednostek dec [H1, H2], a ostatnio łańcuchów dec wraz z jednostkami ico [H9, H10].
3. Odkrycie nowej struktury lokalnej w postaci ściętego dekaedru wewnątrz klastrów LJ [H1]. Było to możliwe dzięki skoncentrowaniu się na badaniu struktury wewnętrznej klastrów i poszukiwaniu alternatywnych metod analizy struktury lokalnej.
4. Stworzenie modelu dwutemperaturowego obszaru do bardziej realistycznej symulacji MC wzrostu klastrów [H2] uwzględniającego losowe poruszanie się atomów pary.
5. Przeprowadzenie symulacji wzrostu klastra LJ z wprowadzonym defektem preferującym wzrost struktury fcc [H4].
6. Gruntowne zbadanie w klastrach małych i średnich do $N = 923$ zjawiska niestabilności struktury stałej [H3].
7. Klasyfikacja typów struktur w zestalonych małych i średnich klastrach LJ [H6] oraz rosnących dużych [H2]: niekryształicznych (MIC, s-IC, r-PIC, DH) i zdefektowanych krystalicznych (kolumnowe fcc, L, dL, t-FCC). Potwierdzenie w systematycznych badaniach dużej liczby klastrów występowania zmiany dominującej struktury wraz ze wzrostem rozmiaru klastra [H6].
8. Odkrycie struktury regularnej poliikosaedrycznej w klastrach LJ. Obrazy struktury r-PIC pojawiły się już w pierwszych pracach [H1, H2], a więc przed ujawnieniem występowania takiej struktury w klastrach LJ₃₀₉ [46], które zbałam w [H6]. Podobne, ale nie identyczne, są struktury w klastrach złota opublikowane w 2007 r. [29]. W schładzanych klastrach LJ struktura r-PIC występuje najczęściej. Łatwo też formuje się podczas wzrostu klastra z przekształcenia innych struktur (MIC, s-IC, DH, t-FCC) [H10] i w rosnącej nanokropki [H9].
9. Zbadanie ewolucji struktur niekryształicznych, odpowiadających globalnemu minimum energii potencjalnej, podczas ich wzrostu i odkrycie, że prowadzi on zawsze do powstania klastra o strukturze r-PIC [H10].
10. Odkrycie kinetycznego procesu formowania struktury klastra inicjowanego przez uprzywilejowane energetycznie tworzenie lokalnego połączenia dwóch monowarstw hcp pod kątem 72°, tzw. połączenia hcp-dec-hcp [H2, H5] i wyjaśnienie jego tworzenia na gruncie energii oddziaływania atomów na powierzchni klastra [H10].
11. Wyjaśnienie warstwowego charakteru gęstości radialnej małych i średnich ciekłych klastrów LJ występowaniem zjawiska uwięzienia atomu w centrum klastra w jamie energii potencjalnej oddziaływania tego atomu z pozostałymi atomami klastra [H7].
12. Nowatorska analiza parametrów zarodka (miejsce formowania, struktura i jej stabilność) podczas tworzenia się struktury stałej w klastrze LJ₉₂₃ oraz obserwacja, że struktura warstwowa fcc-hcp tworzy się na wczesnym etapie jego rozwoju, gdy zarodek ma jeszcze rozgałęziony kształt [H8].

5. Inne osiągnięcia naukowe i dalsze perspektywy badawcze

Po doktoracie opracowywałem wyniki z ostatnich badań jakie wykonałem jako doktorant i opublikowałem je w dwóch pracach [47, 48]. Podjąłem też próbę opanowania metody Dynamiki Molekularnej w celu przeprowadzania symulacji roztworów wodnych soli jonowych, m. in. przy pomocy programu *Moldy*. Rok 2000 był znaczący w moim rozwoju naukowym. Odbyłem wtedy owocny staż naukowy na UMCS w zespole prof. Andrzeja Patrykiewicza, gdzie poznałem metodę Monte Carlo umożliwiającą badanie trójwymiarowych klastrów LJ. Symulacje i analiza licznych i nie zbadanych dostatecznie zagadnień w tej dziedzinie spowodowały, że moja aktywność na innych polach była ograniczona. Udało mi się nawiązać bliską tematycznie współpracę z zespołem nowozelandzkim z University of Victoria w Wellington, dla którego wykonałem analizę ewolucji struktury klastra Pd_{887} . Dzięki niej było możliwe prześledzenie zmian struktury klastra indukowanych obecnością grafenowego podłoża, co było jednym z ważniejszych wyników naszej wspólnej pracy [49]. Z zupełnie innym zagadnieniem zmierzyłem się analizując ślady uszkodzeń pozostawione według świadków przez piorun, który podczas burzy w 2001 r. wpadł do pomieszczenia. Analiza relacji świadków i śladów materialnych miała odpowiedzieć na pytanie czy mógł to być piorun kulisty i jakie ewentualnie miał cechy. Na Zjeździe Fizyków Polskich w Lublinie w 2011 r. pokazałem na plakacie [50], że relacje świadków nie są zgodne ze śladami materialnymi oraz podałem hipotezę struktury obiektu, który mógł spowodować te uszkodzenia.

W ciągu ostatniego roku prowadziłem czasochłonne symulacje schładzania dużych klastrów LJ o $1055 \leq N \leq 8013$ w celu zbadania wpływu prędkości ich schładzania na temperaturę krzepnięcia i strukturę wewnętrzną finalnych klastrów [36]. Zaobserwowałem istotne odchylenie od liniowej zależności $T_f(N^{-1/3})$ otrzymanej dla małych i średnich klastrów [H3]. W tym kontekście eksperymentalne potwierdzenie, w ramach współpracy, takiej nieliniowej zmienności temperatury krzepnięcia dużych klastrów byłoby ważnym wynikiem.

Liczne symulacje tworzenia klastrów pozwoliły mi zgromadzić duży zbiór klastrów LJ o różnych rozmiarach i typach struktury. Daje to możliwość porównania ich struktury z klastrami cięższych gazów szlachetnych dla których oddziaływanie LJ stanowi dostatecznie dobre przybliżenie oddziaływań międzyatomowych. Można tego dokonać wykonując obliczenia widma dyfrakcyjnego elektronów dla klastrów średnich i dużych o różnych defektach struktury i porównać otrzymane wyniki z widmem eksperymentalnym.

W literaturze praktycznie nieobecna jest do tej pory kinetyka zarodkowania w przechłodzonych dużych klastrach LJ. Warto prześledzić proces tworzenia się zarodka lub zarodków nowej fazy i ich struktury w dużych klastrach o $1000 \leq N \leq 10000$, aby porównać wyniki z tymi uzyskanymi dla klastrów o średnim rozmiarze $N = 923$ [H8]. Wstępne wyniki świadczą, że proces tworzenia zarodka krytycznego stałej fazy w dużych klastrach może zachodzić przez agregację małych zarodków, a nie przez dodawanie pojedynczych atomów. Pytanie czy takich zarodków krytycznych w przechłodzonych klastrach tworzy się jeden, czy wiele nadal czeka na odpowiedź. Pożądane byłoby wykonanie symulacji metodą Dynamiki Molekularnej w celu uzyskania informacji o przebiegu czasowym procesów zarodkowania.

Ważnym celem jest ukierunkowanie badań na klastry także innego typu niż modelowe klastry LJ, np. metaliczne, gdzie poznanie mechanizmu powstawania struktury i jej stabilności albo typów defektów może mieć duże znaczenie praktyczne. Wymaga to zastosowania dobrze przetestowanych potencjałów oddziaływań międzyatomowych w moich lub dostępnych programach symulacyjnych jak np. *LAMMPS*, a nawet użycia obliczeń kwantowo-mechanicznych, które oferują inne narzędzia programistyczne. Możliwe jest też moje zaangażowanie się w badanie klastrów osadzonych na podłożu, a więc w obszarze dużo bliższym zastosowaniom technicznym i tematyce mojej pracy [49] opublikowanej we współpracy z grupą nowozelandzką.

Literatura

- [1] D. Kashchiev, *Nucleation. Basic Theory with Applications* (Butterworth Heinemann, Oxford, 2000).
- [2] M. R. Hoare, P. Pal, *Physical Cluster Mechanics: Statics and Energy Surfaces for Monoatomic Systems*, Adv. Phys. 20 (1971) 161.
- [3] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, *Noncrystalline structure of argon clusters. I. Polyicosahedral structure of Ar_N clusters*, $20 < N < 50$, J. Chem. Phys. 78 (1983) 5067.
- [4] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen, *Molecular Dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4950-4963.
- [5] *Cambridge Cluster Database*, <http://www-wales.ch.cam.ac.uk./CCD.html>.
- [6] B. Raoult, J. Farges, M. F. De Feraudy, G. Torchet, *Stability of relaxed Lennard-Jones models made of 500 to 6000 atoms*, w: Small Particles and Inorganic Clusters (1989) rozdz. 19.
- [7] B. W. van de Waal, *Icosahedral, decahedral, fcc, and defect-fcc structural models for Ar_N clusters, $N \geq 500$: How plausible are they?*, J. Chem. Phys. 98 (1993) 4909.
- [8] B. W. van de Waal, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, *Structure of large argon clusters Ar_N ; $10^3 < N < 10^5$: experiments and simulations*, Chem. Phys. Lett. 331 (2000) 57-63.
- [9] B. W. van de Waal, *Structure analysis of large argon clusters from gas-phase electron diffraction data: some recent results*, J. Mol. Struct. 485-486 (1999) 269.
- [10] A. Ghazali i J.-C.S. Lèvy, *Structural transitions in clusters*, Phys. Lett. A 228 (1997) 291.
- [11] T. Ikeshoji, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, K. Koga, *Icosahedron-fcc transition size by molecular dynamics simulation of Lennard-Jones clusters at a finite temperature*, Phys. Rev. E 63 (2001) 031101.
- [12] N. Quirke, *The microcrystal melting temperature*, Mol. Simulation 1 (1988) 249.
- [13] S. Sugano, *Microcluster Physics* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1991) rozdz. 2.
- [14] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, *Bond-orientational order in liquids and glasses*, Phys. Rev. B 28 (1983) 784.
- [15] Z. Yang, L. H. Tang, *Coordination motifs and large-scale structural organization in atomic clusters*, Phys. Rev. B 79 (2009) 045402.
- [16] H.-S. Nam, Nong M. Hwang, B. D. Yu, J.-K. Yoon, *Formation of an Icosahedral Structure during the Freezing of Gold Nanoclusters: Surface-Induced Mechanism*, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 275502.
- [17] W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, K. Mecke, *Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter*, J. Chem. Phys. 138 (2013) 044501.
- [18] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom, *Structure of Crystals* (Springer Verlag, Berlin, 1994) rozdz. 1.
- [19] Y. Fukano, C. M. Wayman, *Shapes of Nuclei of Evaporated fcc Metals*, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1656.
- [20] J. P. K. Doye, D. J. Wales, R. S. Berry, *The effect of the range of the potential on the structures of clusters*, J. Chem. Phys. 103, 4234-4249 (1995).
- [21] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *Magic numbers and growth sequences of small face-centred-cubic and decahedral clusters*, Chem. Phys. Lett. 247 (1995) 339-347.
- [22] A. Patrykiewicz, *Wprowadzenie do metody Monte Carlo* (Wydawnictwo UMCS, Lublin, 1998).

- [23] M. P. Allen, D. J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [24] B. G. Moore, A. A. Al-Quraishi, *The structure of liquid clusters of Lennard-Jones atoms*, Chem. Phys. 252 (2000) 337.
- [25] S.H. Lee, R. Kapral, *Cluster structure and dynamics in a mesoscopic solvent*, Physica A 298 (2001) 56
- [26] C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, A. Aguado, *Premelting and Postmelting in Clusters*, Phys. Rev. Lett. 102, 043401 (2009)
- [27] L. J. Lewis, P. Jensen, J-L Barrat, *Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters*, Phys. Rev. B 56 (1997) 2248.
- [28] J. A. Ascencio, M. Pérez, M. José-Yacamán, *A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles*, Surface Science 447 (2000) 73–80.
- [29] G. Rossi, R. Ferrando, *Freezing of gold nanoclusters into poly-decahedral structures*, Nanotech. 18 (2007) 225706.
- [30] C. C. Asuquo, R. K. Bowles, *Molecular dynamics simulations of competitive freezing in gold nanoclusters*, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 14619–14626.
- [31] N. P. Young, M. A. van Huis, H. W. Zandbergen, H. Xu, A. I. Kirkland, *Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution transmission electron microscopy*, Ultramicroscopy 110 (2010) 506–516.
- [32] R. E. Kunz, R. S. Berry, *Coexistence of multiple phases in finite systems*, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3987.
- [33] T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, U. Zimmermann, *Evidence for a size-dependent melting of sodium clusters*, J. Chem. Phys. 100 (1994) 2322.
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5 edition (Wiley, New York, 1976) rozdz. 3.
- [35] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, D. Frenkel, *Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling*, J. Chem. Phys. 104 (1996) 9932.
- [36] W. Z. Polak, *Dependence of freezing temperature and internal structure of large Lennard-Jones clusters on cooling rate*, w przygotowaniu do publikacji.
- [37] B. W. van de Waal, *The fcc/hcp Dilemma* (Febodruk BV, Enschede, 1997).
- [38] E. T. Verkhovtseva, I. A. Gospodarev, A. V. Grishaev, S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin, E. S. Syrkin, S. B. Feodos'ev, *Atomic dynamics and the problem of the structural stability of free clusters of solidified inert gases*, Low Temp. Phys. 29 (2003) 386.
- [39] S. Somasi, B. Khomami, R. Lovett, *Computer simulation of surface and adatom properties of Lennard-Jones solids: A comparison between face-centered-cubic and hexagonal-close-packed structures*, J. Chem. Phys. 114 (2001) 6315.
- [40] F. Baletto, R. Ferrando, *Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 371.
- [41] Y.H. Xiang, L. Cheng, W. Cai, X.G. Shao, *Structural distribution of Lennard-Jones clusters containing 562 to 1000 atoms*, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 9516.
- [42] V. Kiryukhin, E. P. Bernard, V. V. Khmelenko, R. E. Boltnev, N. V. Krainyukova, D. M. Lee, *Noble-gas nanoclusters with fivefold symmetry stabilized in superfluid helium*, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 195506.
- [43] S. Valkealahti, M. Manninen, *Molecular dynamics simulation of crystallization of liquid copper clusters*, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 4041.

- [44] L.S. Bartell, Y.G. Chushak, J. Huang, *Structure and transformation in clusters: computational experiments*, Struct. Chem. 11 (2000) 105.
- [45] S. Jungblut, C. Dellago, *Crystallization of a binary Lennard–Jones mixture*, J. Chem. Phys. 134 (2011) 104501.
- [46] E. G. Noya, J. P. K. Doye, *Structural transitions in the 309-atom magic number Lennard–Jones cluster*, J. Chem. Phys. 124 (2006) 104503.
- [47] W. Polak, K. Sangwal, *Molecular Interpretation of Different Morphologies of KCl Microcrystals Growing From Aqueous Solutions*, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 655 – 660.
- [48] W. Polak, K. Sangwal, *Study of the geometry of KCl clusters nucleating from vapour and in aqueous solutions*, J. Crystal Growth 203 (1999) 434 – 442.
- [49] D. Schebarchov, S. C. Hendy, W. Polak, *Molecular dynamics study of the melting of a supported 887-atom Pd decahedron*, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 144204.
- [50] W. Polak, *Zestawienie relacji świadków i wyników analizy śladów pozostawionych prawdopodobnie przez piorun kulisty*, XLI Zjazd Fizyków Polskich, Lublin, 4-9.09.2011, Program i streszczenia str. 206.

W. Polak