

И. Г. Марченко, академик НАН Украины **И. М. Неклюдов**,
И. И. Марченко

Динамические свойства поверхности меди при низких температурах

Вперше методом молекулярної динаміки (МД) з кольоровим шумом, який дозволяє відтворювати у комп'ютерному експерименті квантову статистику Бозе–Енштейна, вивчені спектри коливань поверхні (111) міді. Визначено залежності розподілу фононів за частотами в приповерхневих шарах для різних температур. Показано, що класична методика МД моделювання не може використовуватися для вивчення динамічних властивостей кристалів при низьких температурах. Для адекватного опису поведінки систем при температурах, нижче температури Дебая, необхідно використовувати МД розрахунки з кольоровим шумом. Досліджена температурна залежність середньоквадратичних амплітуд коливань атомів у приповерхневих шарах міді. Показано, що врахування квантової статистики, на відміну від класичного МД моделювання, призводить до появи лінійної залежності амплітуди поверхневих коливань в області температур нижче 100 К. Методом комп'ютерного моделювання завбачено новий ефект: делокалізація поверхневих коливань в області низьких температур.

Исследование динамических свойств поверхности материалов имеет большое фундаментальное и прикладное значение. Знание об изменении свойств акустических колебаний вблизи поверхности важно для развития целого ряда технологий, связанных с образованием и диффузией поверхностных атомов и кластеров.

За последние 30 лет фононные спектры в приповерхностной области материалов интенсивно исследовались как экспериментально, так и теоретически [1]. Необходимость учета многоатомного взаимодействия, изменения межплоскостных расстояний и упругих модулей в приповерхностных слоях привело к широкому использованию методов компьютерного моделирования и, в частности, метода молекулярной динамики (МД) в исследовании динамических свойств поверхности материалов. МД расчетами, в частности, было установлено, что в металлах возникают длинноволновые колебания, локализованные в поверхностном слое [2]. Однако до настоящего времени метод молекулярной динамики позволял исследовать только системы, описываемые классическими уравнениями движения Ньютона. При установлении термического равновесия в таких системах фононные возбуждения распределяются по Больцману. Соответственно энергия, приходящаяся на каждую колебательную степень свободы, является постоянной и не зависит от температуры. В то же время для большинства металлов значение температуры Дебая находится вблизи комнатных температур, что вызывает сомнения в адекватности МД описания при температурах ниже 300 К. В работе [3] была показана принципиальная возможность описания фононных колебаний в системах с распределением Бозе–Энштейна путем введения в уравнения движения цветного коррелированного шума.

Целью данной работы является исследование методом МД с коррелированным цветным шумом (МДЦШ) динамических свойств поверхности меди в области низких температур.

Методика моделирования. В работе исследовались колебательные свойства приповерхностных слоев меди принятым в настоящее время методом молекулярной динамики

ки Ланжевена (МДЛ), описывающим системы, подчиняющиеся статистике Больцмана, и МДЦШ в интервале температур 10–500 К, и проведено сравнение полученных результатов.

Термализация системы в МДЛ достигается путем численного решения следующей системы уравнений со случайной силой θ_n^α , действующей на атом n :

$$M\ddot{x}_n^\alpha = F_n^\alpha - \Gamma M\dot{x}_n^\alpha + \theta_n^\alpha, \quad (1)$$

где вектор x_n^α определяет α компоненту координаты x атома n в системе; $\Gamma = 1/t_r$ — коэффициент диссипации; M — масса атома; $F_n^\alpha = \partial H/\partial x_n^\alpha$ — сила, действующая на атом; H — Гамильтониан системы; t_r — время релаксации системы. Обобщенный вектор случайной силы θ_n^α в МДЛ описывается белым гауссовым шумом и удовлетворяет следующему уравнению:

$$\langle \theta_n^\alpha(t)\theta_k^\beta(t') \rangle = 2M\Gamma kT\delta_{nk}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t'). \quad (2)$$

Здесь δ_{nk} — символ Кронекера; $\delta(t)$ — дельта-функция времени; T — температура; k — постоянная Больцмана. Для генерирования белого гауссова шума использовался алгоритм Бокса–Мюллера [4].

В случае МДЦШ решалось обобщенное уравнение Ланжевена со случайной силой, описываемой цветным коррелированным шумом Ξ_n^α . Соответствующая система уравнений движения имела вид [3]:

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_n^\alpha &= F_n^\alpha - \Gamma M\dot{x}_n^\alpha + \Xi_n^\alpha, \\ \dot{\Xi}_n^\alpha &= \frac{\theta_n^\alpha - \Xi_n^\alpha}{t_c}, \end{aligned} \quad (3)$$

где t_c — время корреляции процесса Орнштейна–Уленбека [5], а θ_n^α удовлетворяет уравнению (2).

Как было показано в работе [3], для успешной аппроксимации распределения Бозе–Энштейна при численном решении системы уравнений (3) необходим следующий выбор функциональной зависимости t_c от температуры:

$$t_c = \frac{\hbar\sqrt{e-2}}{kT}, \quad (4)$$

где \hbar — постоянная Планка; e — основание натурального логарифма.

Численное интегрирование уравнений движения осуществлялось методом Верле [6]. Для генерирования цветного шума использовался алгоритм, предложенный в работе [7].

Колебания поверхностных атомов, а также атомов в параллельных слоях характеризовали среднеквадратичным отклонением:

$$\langle (U_\alpha)^2 \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_i \langle [r_i^\alpha(t) - \langle r_i^\alpha(t) \rangle]^2 \rangle, \quad (5)$$

где N_s — количество атомов в слое, а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по времени.

В классической МД плотность фононных состояний можно найти из автокорреляционной функции скоростей:

$$A^\alpha(t) = \frac{\frac{1}{N} \sum_k v_k^\alpha(0) v_k^\alpha(t)}{\frac{1}{N} \sum_k \sum_\beta v_k^\beta(0) v_k^\beta(0)}, \quad (6)$$

где $v_k^\alpha(t)$ — компоненты скорости атома k в момент времени t , путем Фурье-преобразования [2]:

$$D^\alpha(\omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t A^\alpha(t) e^{i\omega t} dt, \quad (7)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — угловая частота; $D^\alpha(\omega)$ — плотность колебаний с поляризацией α ; ν — частота фононных колебаний. Функция $D(\omega)$ нормирована следующим образом:

$$\sum_\alpha \int_0^{\omega_{\max}} D^\alpha(\omega) d\omega = 1, \quad (8)$$

где ω_{\max} — максимальная существующая в системе частота звуковых колебаний.

В МДЦШ в термическом равновесии не происходит равномерное распределение энергии по колебательным степеням свободы. Поэтому в качестве величины, характеризующей фононную систему при температуре T , использовалась величина $D_E^\alpha(\omega)$:

$$D_E^\alpha(\omega) = D^\alpha(\omega) n(\omega) \frac{\hbar\omega}{kT} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t A^\alpha(t) e^{i\omega t} dt, \quad (9)$$

где $n(\omega)$ — числа заполнения фононов. В случае равномерного распределения энергии по степеням свободы последняя формула переходит в формулу (7).

Взаимодействие атомов меди описывалось моделью погруженного атома [8]. В работе применялись функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ для атомов меди [9], которые были получены с использованием экспериментальных данных, квантово-механических расчетов различных кристаллографических структур и димера Cu. Мишин и др. [9] показали, что этот потенциал хорошо воспроизводит поверхностную энергию меди для различных плоскостей. Авторы работы [10] с успехом использовали этот потенциал для исследования других физических свойств поверхности, которые оказались очень близки к экспериментально наблюдаемым.

Расчетная ячейка представляла собой прямоугольный параллелепипед, содержащий 21 плотно упакованную плоскость типа {111}. В каждой плоскости находилось 2016 атомов. В трех первых плоскостях атомы были фиксированы в положениях, соответствующих узлам идеальной решетки. Ось z направлена перпендикулярно поверхности.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены графики распределения энергии колебаний по частотам в расчетной ячейке. Линиями нанесены результаты МЛД, а маркерами — МДЦШ расчетов. Штриховая линия на рисунке соответствует температуре 50 К, а сплошная — 500 К. Как видно из графиков, для МЛД расчетов распределение $D_E(\nu)$

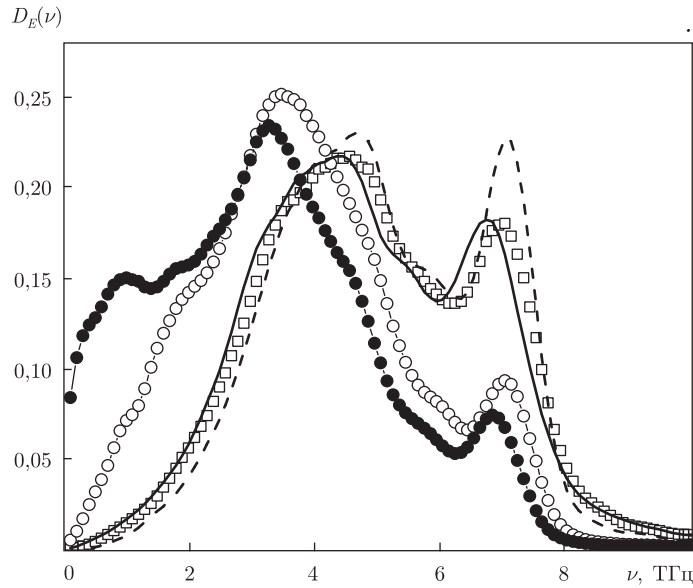


Рис. 1. Изменение плотности распределения энергии колебаний по частотам в зависимости от температуры: сплошная линия — 500 К, штриховая — 50 К (МЛД расчеты); квадраты — 500 К, светлые кружочки — $T = 50$ К, темные кружочки — $T = 10$ К (расчеты МДЦШ)

с температурой почти не изменяется. С уменьшением температуры наблюдается лишь небольшой сдвиг в область высоких частот и возрастание пика на частоте $\nu \approx 7,5$ ТГц.

Квадратами на рис. 1 показаны результаты МДЦШ расчетов при температуре 500 К. Видно, что результаты МЛД и МДЦШ расчетов при этой температуре практически совпадают. Однако с понижением температуры учет квантовой статистики в МДЦШ моделировании приводит к картине, качественно отличающейся от МЛД. Светлыми кружочками представлена функция распределения энергии колебаний атомов по частотам для температуры 50 К, а темными — для температуры 10 К. Из графиков видно возрастание роли низкочастотных колебаний. Так, при $T = 10$ К возникает низкочастотный пик в районе $\nu \approx 1$ ТГц. В целом с понижением температуры происходит все больший сдвиг графика $D_E(\nu)$ в область низких частот. Аналогичное смещение наблюдается и в распределении $D_E(\nu)$ в приповерхностных слоях.

На рис. 2 приведены графики распределения энергии фононов с поляризацией, перпендикулярной свободной поверхности, по частотам в поверхностных слоях при температурах 50 и 500 К. Как видно из рис. 2, а, в поверхностном слое наблюдается максимум распределения $D_E(\nu)$ в области $\approx 3,5$ ТГц. Эти результаты схожи с полученными ранее результатами для свободной поверхности меди в работе [11], в которой также наблюдали низкочастотный пик в функции распределения плотности фононов. “Вымораживание” высокочастотных фононов не приводит к исчезновению основного пика при изменении температуры от 500 до 50 К при МДЦШ расчетах. Однако происходит подавление высокочастотных колебаний ($\nu > 4$ ТГц) в поверхностном слое. Кроме того, возбуждаются низкочастотные колебания и появляется дополнительный пик $D_E(\nu)$ в области $\approx 1,5$ ТГц. Такое изменение в функции распределения энергии колебаний по частотам приводит к качественно различному температурному поведению амплитуды колебаний для МДЦШ и МЛД расчетов.

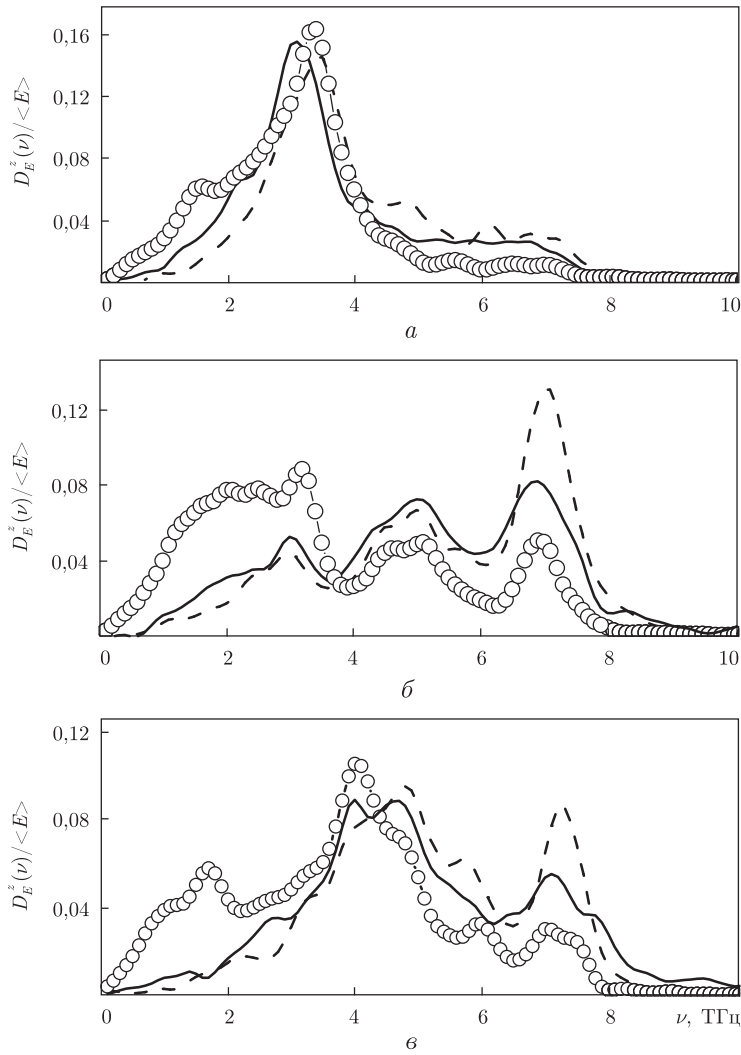


Рис. 2. Изменение плотности распределения энергии фононов по частотам в приповерхностных слоях в зависимости от температуры: *a* — поверхностный слой; *b* — первый приповерхностный слой; *v* — второй приповерхностный слой. Сплошная линия — МДЦШ расчеты 500 К, штриховая линия — ЛМД расчеты 50 К, кружочки — результаты МДЦШ расчетов для температуры 50 К

На рис. 3 приведены графики изменения амплитуды поперечных колебаний поверхностных атомов в зависимости от температуры для МДЦШ и ЛМД расчетов. На этом же рисунке линиями нанесены результаты аппроксимации полученных данных. Как следует из расчетов, в интервале температур 5–300 К температурная зависимость амплитуды колебаний в МДЛ расчетах хорошо описывается зависимостью $U_Z \sim T^{1/2}$. Такая же зависимость была получена при МД расчетах в меди при температурах выше 300 К [12] и совпадает с теоретическими расчетами для области высоких температур [13]. Учет статистики Бозе–Энштейна в МДЦШ расчетах приводит к качественно другой зависимости U_Z от температуры в области низких температур. Как видно из графика, при температурах ниже 100 К зависимость среднеквадратичных смещений атомов поверхности хорошо описывается линейной зависимостью $U_Z \sim T$. Такая же зависимость наблюдалась в низкотемпературных экспериментах для алюминия [14].

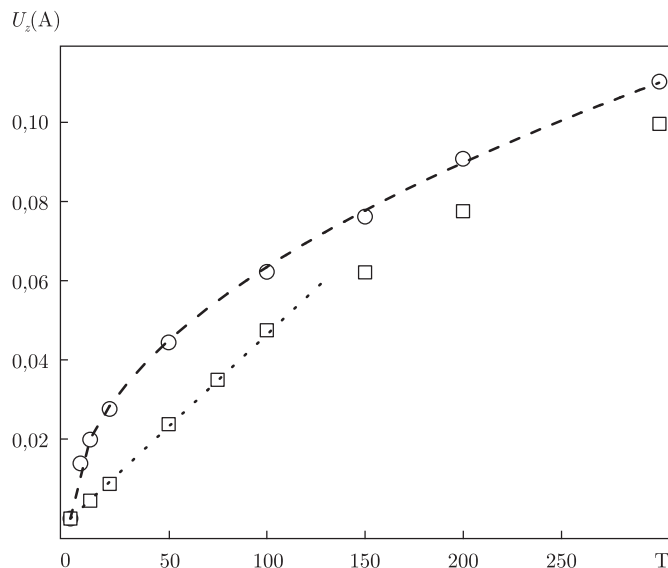


Рис. 3. Температурная зависимость среднеквадратичной амплитуды поверхностных колебаний: кружочки — МДЛ, квадраты — МДЦШ расчет; штриховая линия — аппроксимация $U_z \sim T^{1/2}$, пунктирная — линейная аппроксимация

Такое изменение колебательных свойств поверхности может приводить к качественному изменению характеристик процессов диффузии адатомов и атомного упорядочения и может оказать влияние на развитие технологий получения нанокластеров.

На рис. 2, б, в приведены зависимости распределения энергии фононов по частотам для двух приповерхностных слоев при температурах 50 и 500 К. Из рис. 2, б видно, что характер распределения фононов в первом приповерхностном слое существенно отличается от поверхностного слоя (рис. 2, а) в области высоких температур. Так, низкочастотный пик в области $\approx 3,5$ ТГц подавлен. Вместе с тем наблюдается острый высокочастотный пик в районе $\approx 7,0$ ТГц. Понижение температуры приводит к усилению пика в области $\approx 3,0$ ТГц, а также возрастанию роли низкочастотных колебаний. Графики на рис. 2, в демонстрируют похожую тенденцию для второго приповерхностного слоя.

Следовательно, учет квантовой статистики в МД расчетах приводит к качественно другой картине поведения фононной системы и делокализации поверхностных колебаний. Этот вывод хорошо проиллюстрирован на рис. 4, где показано отношение значения среднеквадратичных амплитуд поперечных колебаний атомов по слоям по отношению к их значению в середине расчетной ячейки. Темные квадраты и кружочки соответствуют МДЦШ, а светлые — ЛМД расчетам. Приведенные данные демонстрируют ту же тенденцию, о которой мы говорили ранее: данные ЛМД расчетов для 50 и 500 К очень близки к результатам МДЦШ расчетов для 500 К. В то же время учет квантовой статистики в МД расчетах приводит к делокализации поверхностных колебаний с понижением температуры. Как видно из рисунка, значение амплитуды поперечных поверхностных колебаний при 500 К уже на 4-м слое близко к объемному значению. В то же время для низких температур амплитуда делокализованных колебаний распространяется в глубь материала более чем на 1,5 нм. С уменьшением температуры этот сдвиг увеличивается.

Таким образом, в работе впервые методом молекулярной динамики с цветным коррелированным шумом, позволяющим воспроизводить в компьютерном эксперименте кванто-

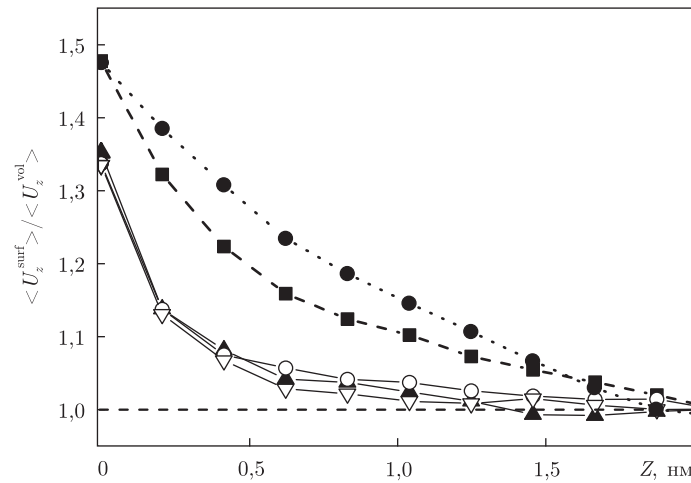


Рис. 4. Относительное изменение среднеквадратичных поперечных смещений атомов в зависимости от расстояния до поверхности кристалла: темные квадраты и кружочки — МДЦШ расчеты, а светлые — МДЛ расчеты. Кружочки — $T = 20 \text{ K}$, квадраты — $T = 50 \text{ K}$, треугольники — $T = 500 \text{ K}$. Штриховой линией отмечено объемное значение амплитуды

вую статистику Бозе–Энштейна, исследованы колебательные спектры поверхности (111) меди.

Рассчитаны зависимости распределения фононов по частотам в приповерхностных слоях для различных температур.

Показано, что классическая методика МД моделирования не применима для исследования динамических свойств кристаллов в области низких температур. Для адекватного описания систем при температурах, ниже температуры Дебая, необходимо использовать МДЦШ расчеты.

Исследована температурная зависимость изменения величины среднеквадратичных отклонений атомов в приповерхностных слоях меди. Показано, что введение квантовой статистики, в отличие от классического моделирования, приводит к возникновению линейной зависимости амплитуды поверхностных колебаний в области низких температур.

Методом компьютерного моделирования предсказан новый эффект: делокализация поверхностных колебаний в области низких температур.

1. *Bruch L. W., Diehl R. D., Venables J. A.* Progress in the measurement and modeling of physisorbed layers // *Rev. Mod. Phys.* – 2007. – **79**. – P. 1381–1454.
2. *Parapicolaou N. I., Lagaris I. E., Evangelakis G. A.* Modification of phonon spectral densities of the (001) copper surface due to copper adatoms by molecular dynamics simulation // *Surface Science.* – 1995. – **337**. – P. L819–L824.
3. *Buyukdagli S., Savin A. V., Hu B.* Computation of the temperature dependence of the heat capacity of complex molecular systems using random color noise // *Phys. Rev.* – 2008. – **E78**. – P. 066702. – 13 p.
4. *Knuth D. E.* The art of computer programming. – Reading: Addison-Wesley, 1969. – Vol. 2.
5. *Гарднер К. В.* Стохастические методы в естественных науках. – Москва: Мир, 1986. – 528 с.
6. *Verlet L.* Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard–Jones molecules // *Phys. Rev.* – 1967. – **159**. – P. 98–103.
7. *Fox R. F., Gatland I. R., Roy R., Vemuri G.* Fast, accurate algorithm for numerical simulation of exponentially correlated colored noise // *Ibid.* – 1988. – **A38**. – P. 5938–5940.
8. *Daw M. S., Baskes M. J.* Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals // *Ibid.* – 1984. – **B29**. – P. 6443.

9. *Mishin Yu., Mehl M. J., Papaconstantinopolous D. A. et al.* Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Ibid.* – 2001. – **B63.** – 224106.
10. *Marinica M. C., Barreteau C., Desjonqueres M. C., Spanjaard D.* Influence of short-range adatom-adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111) // *Ibid.* – 2004. – **B70.** – 75415.
11. *Al-Rawi A. N., Kara A., Rahman T. S.* Comparative study of anharmonicity: Ni(111), Cu(111) and Ag(111) // *Ibid.* – 2002. – **B66.** – 165439. – 10 p.
12. *Marinica M. C., Raseev G., Smirnov K. S.* Phonon spectral densities of Cu surfaces: Application to Cu(211) // *Ibid.* – 2001. – **B63.** – 205422. – 11 p.
13. *Mazur P., Maradudin A. A.* Mean-square displacements of atoms in thin crystal films // *Ibid.* – 1981. – **B24.** – P. 2996–3007.
14. *Gobel H., von Blanckenhagen P.* Temperature dependence of interlayer spacings and mean vibrational amplitudes at the Al(110) surface // *Ibid.* – 1993. – **B47.** – P. 2378–2388.

ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

Поступило в редакцию 24.11.2009

I. G. Marchenko, Academician of the NAS of Ukraine **I. M. Neklyudov**,
I. I. Marchenko

Dynamic properties of a copper surface at low temperature

For the first time, the method of molecular dynamics with color correlated noise, allowing one to reproduce the Bose–Einstein quantum statistics in the quantum experiment, is used for investigations into the vibration spectrum of a (111) copper surface. The dependences of the frequency background distribution in the near-surface layers are calculated for various temperatures. It has been found that the classical MD modeling is not applicable to the study of dynamic crystal properties in the low-temperature region. The adequate description of the systems at temperatures below the Debye temperature requires the use of molecular dynamics with color correlated noise calculations. The root-mean-square deviations of atoms in the near-surface copper layer as a function of the temperature are investigated. The study has shown that the introduction of the quantum statistics, unlike the classical simulation, leads to the onset of a linear dependence of the surface vibration amplitude in the low-temperature region. Using the computer simulation, a new effect is predicted: delocalization of surface vibrations in the low-temperature range.