

Молекулярное моделирование химического взаимодействия атомов и молекул с поверхностью

А.А.Валуев, А.С.Каклюгин, Г.Э.Норман

Московское физическое общество

117924 Москва, Ленинский просп., 53, факс (095) 135–7995

Рассмотрено моделирование поверхности совокупностью движущихся атомов, взаимодействующих друг с другом и с падающей частицей. Проанализированы как динамические методы моделирования поверхности (для малых времен), так и вероятностные (для больших). Для определения областей применимости методов молекулярной динамики использован критерий адиабатичности Месси. Химическая связь в рамках вероятностных методов описывается с помощью обобщенной периодической системы элементов Харрисона. Наряду с общими проблемами моделирования обсуждаются реконструкция поверхности, физическая и химическая сорбция, а также модификация поверхности и ее морфологии в результате многократного повторения элементарных процессов — осаждение, травление, коррозия.

Библиография — 169 ссылок.

Оглавление

I. Введение	643
II. Классическая молекулярная динамика	644
III. Области применимости адиабатического приближения	646
IV. Адиабатическая квантовая молекулярная динамика	648
V. Реконструкция, адсорбция, поверхностная диффузия, кластеры	649
VI. Химические реакции в адиабатическом приближении	654
VII. Неадиабатическое квантовое молекулярное моделирование	656
VIII. От динамического моделирования к вероятностному	658
IX. Простейшие вероятностные модели. Ячеичные автоматы	659
X. Квантовое описание химической связи на поверхности	660
XI. Метод обобщенной периодической системы элементов	661
XII. Результаты моделирования модификации поверхности	665

I. Введение

Основой молекулярного моделирования химического взаимодействия атомов и молекул с поверхностью является представление поверхности в виде совокупности движущихся индивидуальных атомов или молекул, взаимодействующих друг с другом и с падающей частицей.^{1–6} Центральная проблема — описание химических связей, в том числе при взаимодействии падающей частицы с поверхностью, на уровне, обеспечивающем реконструкцию поверхности, образование электронных поверхностных состояний и др. Воз-

никают задачи выбора законов движения: уравнения Ньютона, Шредингера, стохастические приближения типа уравнения Ланжевена и задание взаимодействия между частицами. Следующая задача — выбор числа атомов, геометрии их расположения в ячейке и граничных условий, заменяющих взаимодействие атомов расчетной области с окружающей средой.

В классическом методе молекулярной динамики (ММД) численно решаются уравнения Ньютона. Основная проблема состоит в выборе потенциалов взаимодействия. В квантовом ММД энергия взаимодействия находится в процессе расчета для каждой конфигурации тяжелых частиц из решения уравнения Шредингера. Найденные силы, действующие на ионы, используются для определения их классических траекторий.

Как классический, так и квантовый ММД справедливы только для определенного электронного состояния (адиабатическое приближение). Такие подходы пригодны для получения равновесных характеристик различных состояний и для моделирования динамики в рамках только одного электронного состояния.

Адиабатическое приближение неприменимо в окрестностях пересечений потенциальных поверхностей разных электронных состояний. В этих областях движение тяжелых частиц может индуцировать электронные переходы и их траектории допускают ветвление. Основная проблема — поиск эффективного решения нестационарного уравнения Шредингера.⁵

А.А.Валуев. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Теоретического отдела при Московском физическом обществе.

А.С.Каклюгин. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник того же отдела.

Г.Э.Норман. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий тем же отделом. 121019 Москва, а/я 110, E-mail: gribkov @ sci.fian.msk.su

Области научных интересов авторов: молекулярная и химическая физика, физика и химия поверхности, методы компьютерного моделирования, неидеальная плазма.

Дата поступления 26 декабря 1994 г.

Современные компьютеры обеспечивают расчет для времен, на многие порядки меньше тех, которые требуются для описания динамики модификации поверхности в реальных пространственных и временных масштабах. Однако такие задачи, как правило, требуют рассмотрения неадиабатических химических реакций. Это с необходимостью привносит в динамику вероятностный элемент. Кроме того, динамическая память о начальных условиях сохраняется лишь на временах порядка нескольких времен релаксации, а далее, как и в природе, происходит стохастизация траекторий.^{7–11}

Поэтому наряду с динамическими необходимы вероятностные методы моделирования, тем более, что во многих случаях важна не конкретная динамика, а ее результат. Дискретные вероятностные подходы, метод Монте-Карло[†] основаны на решеточных моделях поверхности. Простейшие исследования ограничиваются геометрическим моделированием морфологии (ячеечные автоматы). В континуальных моделях поверхность считается непрерывной функцией пространственных координат и времени. Основной проблемой вероятностных методов является включение в них универсального описания химической связи на поверхности, которое могло бы быть тиражировано для моделирования многократного повторения элементарных актов. Многообещающим представляется использование метода обобщенной периодической системы элементов (ОПСЭ) Харрисона.¹⁴

Авторы настоящего обзора ограничились рассмотрением простейших систем, допускающих моделирование наиболее совершенными методами, и стремились обсудить все принципиальные вопросы, которые определяют дальнейшее развитие молекулярного моделирования химических процессов на поверхности.

II. Классическая молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики (см., например, работы^{9, 15, 16})[‡] в традиционной формулировке состоит в численном решении классических уравнений Ньютона для системы N частиц с известным потенциалом межчастичного взаимодействия Φ и с заданными начальными условиями:

$$\frac{m_i d^2 r_i}{dt^2} = \nabla \Phi(r_1, \dots, r_N), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где m_i , $r_i(t)$ — масса и координата i -й частицы соответственно. Рассчитанные фазовые траектории $\{r_i(t), v_i(t)\}$ (здесь $v_i(t)$ — скорости) используются для вычисления величин $X(r_i(t), v_i(t))$, зависящих от микроскопических переменных. Для получения макроскопических средних величин $\langle X(t) \rangle$ проводится усреднение этих величин либо по времени, либо по некоторой совокупности начальных состояний системы. Метод молекулярной динамики позволяет рассчитывать временные корреляционные функции, релаксацию к равновесию и т.д., а также характеристики равновесных состояний.

Уравнения (1) моделируют ансамбль, близкий к микроканоническому (полная энергия системы остается в среднем постоянной).^{7–9} В других случаях, описываемых ансамблями, отличными от микроканонического, уравнения ММД могут содержать дополнительные слагаемые. Это могут быть, например, ланжевенские силы, моделирующие теплообмен с внешней средой, либо реакции связей, налагаемых на систему и обеспечивающих постоянство термодинамических величин (кинетической энергии, давления) или пространственных градиентов макроскопических параметров (температуры, скорости).^{17, 18}

[†] Метод Монте-Карло, используемый для молекулярного моделирования структуры и термодинамических свойств равновесных состояний,^{12, 13} не включен в данный обзор, но упоминается там, где он используется.

[‡] Важность этого метода для химической физики подчеркнута в обзоре А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **56**, 1593 (1987)

В зависимости от решаемой задачи к системе применяются различные граничные условия (периодические, жесткие или «стохастические» стенки, подсистема неподвижных частиц и т.д.).

Потенциал взаимодействия Φ часто приближенно представляют в виде суммы потенциалов взаимодействия всех пар частиц и пользуются простыми аналитическими формами типа Леннарда–Джонса, Букингема и т.д. Небольшое количество (два-три) входящих в них параметров подбирается по эмпирическим данным.

Такой подход, однако, не всегда применим даже для описания свойств конденсированных инертных газов.¹³ Еще сложнее обстоит дело в случае атомов других элементов, между которыми возможно образование химических связей, например ковалентных (как между атомами Si или Ge). Никакой парный потенциал не обеспечивает устойчивости тетраэдрической структуры такого кристалла, поскольку не дает для этой конфигурации даже локального минимума энергии.

Несколько иная картина наблюдается в случае металлов.¹⁹ Здесь с помощью парных потенциалов можно описать лишь регулярную структуру и энергию равновесного кристалла. Для моделирования, например, упругих свойств требуется дополнительно вводить в полную энергию системы члены, явно зависящие от ее объема (т.е. учитывающие взаимодействие узловых ионов через электронный газ). Такой подход осуществим лишь для «регулярных» структур, где однозначно определено понятие объема. Для «дефектных» структур (вакансии, микротрещины, поверхности) объем не определяется однозначно и такая простая модель становится неприменимой, поскольку зависимость результатов от объема оказывается очень сильной. Остается нерешенной и упомянутая выше проблема образования химической связи атомов металла с внедренной в металл химически активной примесью, например водородом.

Сделано много попыток преодолеть указанные трудности, введением многочастичных, т.е. не сводимых к сумме парных взаимодействий, эмпирических (или полуэмпирических) потенциалов.^{19–35} Следуя работе³⁶, разделим эти подходы на три основные группы: методы кластерных потенциалов, кластерных функционалов и метод внедренного атома.

Кластерные потенциалы^{20, 25, 28, 29, 31} включают следующие после парных члены в разложении полной энергии по кратности взаимодействия:

$$\begin{aligned} \Phi = & \sum_{i>j} \Phi_2(r_i, r_j) + \sum_{i>j>k} \Phi_3(r_i, r_j, r_k) + \\ & + \sum_{i>j>k>l} \Phi_4(r_i, r_j, r_k, r_l) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Каждый из членов представляет собой сумму энергий взаимодействий $\Phi_n(r_i, r_j, \dots, r_n)$ «кластера» из n частиц, не сводящихся к комбинации предыдущих членов. Чаще всего ряд (2) обрывается на члене Φ_3 .

Такой потенциал позволяет зарезервировать вокруг каждого атома на сфере радиуса, равного расстоянию до ближайшего соседа в кристалле, четыре потенциальных ямы, расположенных в вершинах тетраэдра. Впервые эту идею применительно к МД-моделированию кристаллического и жидкого кремния реализовали Стиллинджер и Вебер (потенциал СВ)²⁰, представившие Φ в виде суммы парных и трехчастичных взаимодействий. Парный потенциал имеет обычный вид с составляющими, отвечающими притяжению и отталкиванию, и минимумом на расстоянии, равном расстоянию до ближайшего соседа в решетке типа алмаза.

$$\Phi_2(r_{ij}) = \begin{cases} A(Br_{ij}^{-p} - r_{ij}^{-q})f_c, & r_{ij} < a \\ 0, & r_{ij} > a \end{cases} \quad (3a)$$

r_{ij} — расстояние между атомами i и j ; $f_c = \exp[(r_{ij} - a)^{-1}]$ — функция, плавно обрезающая взаимодействие на расстояниях, равных расстоянию между первым и вторым ближайшими соседями.

Трехчастичный потенциал имеет вид

$$\Phi_3(r_i, r_j, r_k) = h_i + h_j + h_k, \quad (3b)$$

$$h_i = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] \left(\cos \vartheta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2$$

и включает функцию угла ϑ_{ijk} между связями ij и ik , которая и обеспечивает его относительную жесткость. Параметры p , q , A , B , a , λ , γ подбираются так, чтобы удовлетворить эмпирическим данным по структуре, энергии и упругим свойствам кристалла Si.

С помощью потенциала СВ удовлетворительно моделируется структура и температура плавления алмазоподобного кремния,²⁰ его фононный спектр³⁷ и даже образование димеров на поверхности Si(100) (реконструкция (2×1))³⁸. Однако другие кристаллические модификации кремния, аморфный и жидкий Si вдали от температуры плавления, а также более сложные реконструкции[†] поверхностей различной ориентации потенциал (3) не описывает.^{38, 39} Это неудивительно, поскольку потенциал с жестко заданным углом между связями не позволяет образоваться структуре с иной, кроме тетраэдрической, координацией атомов.

Тем не менее потенциал СВ из-за относительной простоты широко применяется в расчетах (см., например,^{40–46}). На базе потенциала СВ строятся потенциалы взаимодействия атомов кремния с кислородом и фтором (Si–F и Si–O), которые используются, например, для исследования химических реакций поверхности Si с фтором^{44, 45} или структуры и колебательных спектров кристаллического и аморфного SiO₂.⁴⁶

Кластерные функционалы^{18–21, 23, 27, 29, 30} имеют вид

$$\Phi = \sum_{i>j} \Phi_n(i, j; k \in a_n). \quad (4)$$

Здесь каждая пара взаимодействующих частиц i и j в мгновенной конфигурации входит в кластер a_n из n частиц, включая выбранные. Конфигурация кластера зависит от структуры исследуемого вещества (кристалл, стекло и т.п.) и закона межчастичного взаимодействия. Энергия взаимодействия пары частиц i и j зависит не только от их координат, но и от координат всех $(n-2)$ частиц k , попавших в кластер a_n . Более сложный вид выражения (4) обусловлен желанием построить универсальный потенциал, т.е., используя единую функциональную форму и по возможности один набор параметров, описать как можно больше структур с различной координацией.

Наиболее характерная попытка в этом направлении предпринята Терсоффом^{21–23}. Основная идея — учет ослабления связей при увеличении числа ближайших соседей атома, участвующего в образовании связи. Полная энергия системы имеет вид, характерный для парного приближения²²

$$\Phi = \sum_{i>j} f_c(r_{ij}) [f_A(r_{ij}) + b_{ij} f_R(r_{ij})], \quad (5a)$$

где $f_c(r_{ij})$ — обрезающая функция, определяющая радиус действия потенциала, $f_A(r_{ij})$ и $f_R(r_{ij})$ — парные потенциалы притяжения и отталкивания. Коэффициенты b_{ij} являются функцией локального окружения частиц i и j

$$b_{ij} = [1 + \beta^m (\sum_{k \neq i, j} f(r_{ik}, r_{jk}, \theta_{ijk}))^m]^{-1/2m}. \quad (5b)$$

Здесь β , m — подгоночные параметры, f — некоторая функция координат трех частиц i, j, k ; суммирование ведется по всем атомам k , попавшим в радиус действия атомов i и j . Таким образом, глубина и положение минимума потенциала для атома i вблизи атома j зависит от мгновенного положения всех остальных атомов системы, что делает потенциал (5) существенно многочастичным. Это придает ему достаточную гибкость, что при удачном выборе подгоночных параметров (всего их до 13) позволяет описывать структуры с различной координацией.

Действительно, потенциал Терсоффа моделирует почти все кристаллические модификации кремния,²² его фононный спектр,²³ многие реконструкции поверхности,^{37, 22} хуже — жидкий и аморфный кремний.²³ При соответствующей параметризации этот потенциал позволяет описать многокомпонентные системы²⁴ (необязательно содержащие кремний), в том числе простые химические реакции, протекающие при детонации взрывчатых веществ типа $A_2 + B \rightarrow A + AB$ (см.⁴⁷). Тем не менее потенциал (5) не является полностью универсальным, т.е. для расчета различных свойств и структур он требует различной параметризации.^{22, 23} Так, например, при подборе параметров уравнения (5) для наилучшего описания зависимости энергии от удельного объема различных кристаллических модификаций Si теряется точность расчета фононного спектра, и наоборот.

Метод внедренного атома (МВА).¹⁹ Полная энергия системы имеет вид

$$\Phi = \sum_{i>j} \Phi_2(r_i, r_j) + \sum_i F(\rho_i), \quad (6)$$

где Φ_2 — энергия парного взаимодействия ионных остовов, $F(\rho_i)$ — энергия атома i , «внедренного» в среду, имеющую в месте внедрения электронную плотность ρ_i , которая создается электронами всех остальных атомов системы и считается аддитивной

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}), \quad (7)$$

$\rho(r)$ — плотность электронов в атоме исследуемого элемента на расстоянии r от ядра. Последняя функция определяется либо из квантовомеханических расчетов, либо из эмпирических данных. Функции Φ_{ij} и $F(\rho)$ в первоначальной формулировке метода внедренного атома подбирались исходя из условия согласования с эмпирическими данными для кристалла (постоянная решетки, упругие постоянные, энергии сублимации различных кристаллических модификаций, энергия образования вакансии).

Из формул (6) и (7) видно, что существует связь между методом внедренного атома и методом кластерных потенциалов. Так, если функция $F(\rho)$ линейна, то МВА эквивалентен приближению парных потенциалов, поскольку сила, действующая на атом i , оказывается пропорциональной сумме функций, зависящих только от r_{ij} . При квадратичной зависимости $F(\rho)$ приходим к приближению тройных потенциалов и т.д. В работе³⁶ этот подход отнесен к методу кластерных функционалов. Нами он выделен в отдельную группу, поскольку при построении правых частей в выражениях (4) и (6) используются различные физические соображения. Это связано с тем, что первоначально эти два метода развивались применительно к разным группам элементов: к полупроводникам IV группы и металлам соответственно.

В последнее время для $F(\rho)$ преимущественно используется универсальная для всех металлов зависимость³⁴

$$F(\rho) = -c\rho^{-1/2}.$$

[†] Реконструкция — это изменение структуры (и симметрии) приповерхностных слоев кристалла по сравнению с объемной структурой.

Основанием для этого служит возможность интерпретации $\rho(r)$ в выражении (7) как квадрата интеграла перекрытия волновых функций атомов i и j .

МВА успешно применяется для изучения строения и разнообразных свойств металлов и сплавов (в том числе жидких): дефектов, структуры поверхности, различных реконструкций, фазовой структуры сплавов, объемных и поверхностных фононов, структуры поверхности раздела, водорода на поверхности (см., например, работу³⁵ и содержащиеся там ссылки).

Попытка обобщить МВА на системы с ковалентными связями (Si и Ge)³⁵ оказалась не очень удачной. В частности, он приводит к «внешней релаксации» поверхностей при реконструкции, т.е. расстояние между соседними кристаллическими плоскостями вблизи поверхности увеличивается, а не уменьшается, как это следует из эксперимента и подтверждается другими теоретическими моделями. В работе⁴⁸ метод МВА³⁵ был распространен на 26 элементов (в основном, металлов). Некоторые недостатки потенциала³⁵ были исправлены, однако для Si и Ge добиться коренного улучшения не удалось.

III. Области применимости адиабатического приближения

Еще в 1988 г. Терсофф,²² предложивший один из наиболее удачных кластерных функционалов, выразил сомнение в возможности построения полностью универсального эмпирического потенциала. Авторы аналитического обзора³⁶, сравнив результаты, полученные с помощью шести потенциалов из различных групп, пришли к выводу об их неуниверсальности и об отсутствии у какого-либо потенциала решающих преимуществ, позволивших бы предпочесть его остальным. Был сделан вывод о невозможности построить универсальный потенциал.

Причинами относительной неудачи группы методов, использующих потенциалы взаимодействия частиц при расчете их движения (потенциальный подход), называют: «...общую неспособность моделировать образование π -связей» и «...неадекватность описания угловых сил», т.е. имеется прямое указание на невозможность описания ряда квантово-механических эффектов с помощью классических потенциалов.

Рассмотрим границы применимости приближения (1).

Использование потенциала Φ справедливо только в адиабатическом приближении. В этом случае потенциал $\Phi(R_i)$ является решением задачи на собственное значение уравнения

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V(R, r) \right) \varphi_R(r) = \Phi(R) \varphi_R(r), \quad (8)$$

где сумма берется по всем электронам, причем член ∇_i означает дифференцирование по электронным координатам r_i , V — взаимодействие всех зарядов (R и r — совокупности координат ионов и электронов; $\varphi_R(r)$ — волновая функция электронной подсистемы, параметрически зависящая от координат ионов R).⁹⁹

Волновая функция в выражении (8) относится к конкретному состоянию электронов. Например, для кристаллического кремния основное состояние соответствует алмазной решетке и описывается волновой функцией ϕ_0 , которая представляет собой линейную комбинацию sp^3 -орбиталей для каждого атома. Этой структуре соответствует потенциальная кривая 1 на рис. 1, а. Какой-либо метастабильной кристаллической модификации кремния (например, простой кубической) соответствует другая волновая функция и, соответственно, другая потенциальная кривая 2. Заметим, что в зависимости от средних расстояний между ионами основными состояниями решетки могут оказаться состояния

структур разных симметрий. Строго говоря, различные структуры следовало бы моделировать различными потенциалами.

Тем не менее с помощью одного и того же эмпирического классического потенциала удастся моделировать не только глобальный, но еще и некоторые локальные минимумы энергии в конфигурационном пространстве. Это объясняется тем, что потенциалы, рассмотренные в разделе II, не следуют из уравнения (8). Они содержат значительное количество подгоночных параметров, при удачном подборе которых удастся построить потенциальную поверхность, подобную изображенной пунктиром на рис. 1, а.

Для того чтобы понять возможности и ограничения такого подхода необходимо применить критерий адиабатичности Месси^{5, 99}

$$\frac{a\Delta\Phi}{\hbar v} \gg 1, \quad (9)$$

где a — характерное расстояние, на котором происходят изменения $\varphi_R(r)$, $\Delta\Phi$ — расстояние между адиабатическими потенциальными поверхностями, v — характерная скорость движения тяжелых частиц. Таким образом, адиабатическое приближение оказывается справедливым во всей области значений R , кроме окрестностей пересечений (или псевдопересечений) адиабатических потенциальных поверхностей.

В окрестностях таких пересечений движение ионов может индуцировать неадиабатические электронные переходы, и представление волновой функции системы в виде произведения электронной и ионной частей становится невозможным, а приближение (8) теряет физический смысл. Решение динамической задачи в этом (неадиабатическом) случае должно содержать исследование электронных переходов.

Иными словами, адиабатическое приближение справедливо отнюдь не во всей области возможных значений R многоатомной системы, и использование уравнений (1) с $\Phi(R)$ возможно только в областях конфигурационного пространства R (гиперобъемах), отделенных друг от друга гиперслоями, где приближение (1) принципиально невозможно. Толщину этих слоев можно оценить с помощью уравнения (9).

Рис. 1, а не иллюстрирует эту ситуацию, поскольку точка A не соответствует пересечению поверхностей $\Phi(R)$ в пространстве $\{R\}$ (рис. 1, б). Точки A' и A'' на рис. 1, б соответствуют одинаковым расстояниям до ближайшего соседа, т.е. точке A на рис. 1, а, но находятся в совершенно различных точках конфигурационного пространства. Потенциальная поверхность основного состояния (кривая aBd) распадается на адиабатические области $aA'B$ и $BA''d$, соответствующие разным электронным состояниям (отвечающим разным симметриям), а вблизи границы между ними (окрестность точки B) адиабатическое приближение нарушается.

Рис. 1, б очень схематично иллюстрирует основную идею, хотя и не соответствует реальности — потенциальные поверхности для алмазной и простой кубической решеток в конфигурационном пространстве не могут нигде пересечься. Любой путь в этом пространстве, соединяющий точки, отвечающие этим структурам, будет последовательно проходить через точки B_i , в которых будут происходить пересечения с потенциальными поверхностями возбужденных состояний (на рис. 1, с таких точек только три). Вырождение в этих точках может быть снято при учете какого-либо из неучтенных ранее взаимодействий, однако в данном случае это и не важно — критерий Месси заставляет рассматривать области B_i квантовым образом.

Движение атомов внутри адиабатических областей (aB и Bd на рис. 1, б и aB_1 , B_1B_2 , B_2B_3 , B_3d на рис. 1, с) подчиняется уравнениям (1). При пересечении же областей в точках B_i уравнения (1) теряют смысл — потенциал $\Phi(R)$ не может описывать взаимодействие тяжелых частиц. В этих областях могут происходить электронные переходы и траектории

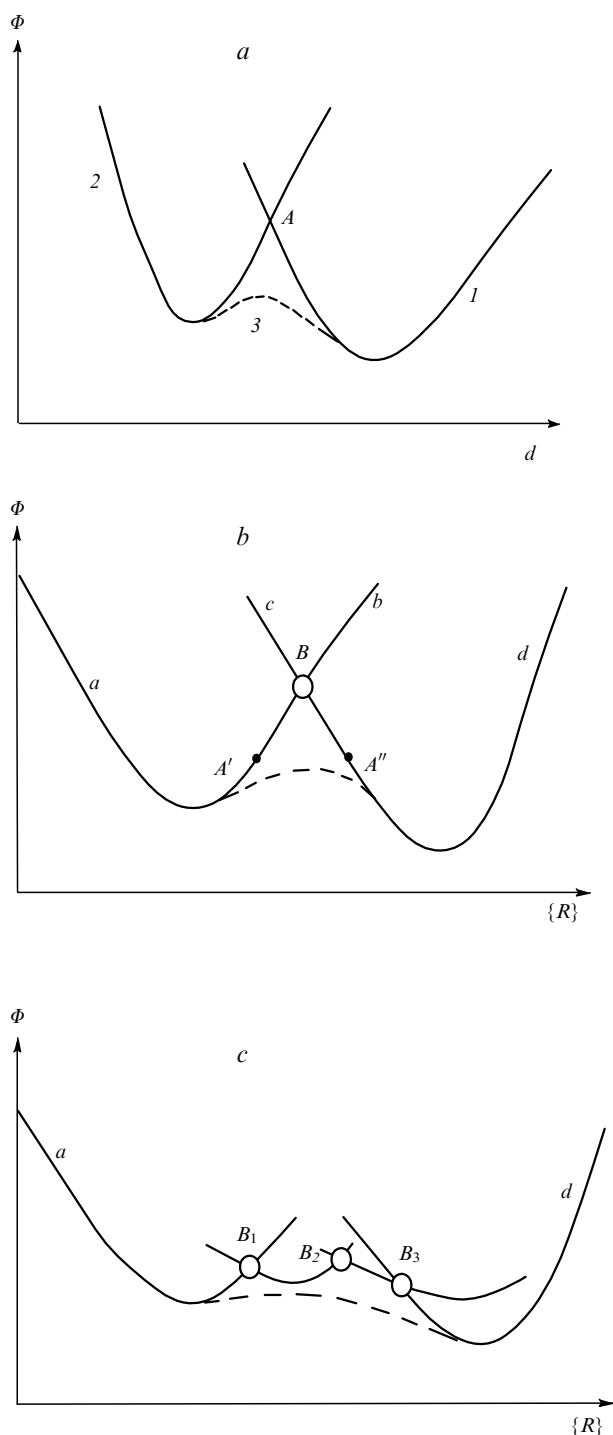


Рис. 1. Условная схема адиабатических потенциальных поверхностей и областей неадиабатичности.

a — потенциальные кривые различных регулярных кристаллических структур как функция расстояния (d) до ближайшего соседа: сплошные линии 1 и 2 — точный квантовомеханический расчет, штриховая линия 3 — модельный потенциал; *b* — потенциальные поверхности в конфигурационном пространстве, кружок *B* — область неадиабатичности; *c* — схема многих потенциальных поверхностей

могут ветвиться. Выбор варианта продолжения траектории должен осуществляться с помощью статистического моделирования на основании квантовомеханического расчета амплитуд вероятностей перехода. Такой подход справедлив, если неадиабатические области B_i в фазовом пространстве много меньше областей классического движения. В данном разделе мы ограничились рассмотрением квантовых эффек-

тов, связанных с взаимодействием, и не касаемся случаев, когда длина волны де Бройля тяжелых частиц становится сравнимой с a , и появляются интерференционные эффекты.

Таким образом, эмпирические потенциалы (пунктиры на рис. 1, *a–c*) могут описывать свойства (в том числе и временные корреляции) стационарных состояний системы вблизи нескольких (но не всех!) локальных минимумов. Однако переходы между этими состояниями, полученные ММД, не являются переходами с реальной динамикой, происходящей за правильные времена. Поэтому процессы, сопровождающиеся электронными переходами, например, кинетику и времена реконструкции поверхностей, описать с помощью ММД в его классической формулировке затруднительно.

Пример. Проанализируем работу⁴², в которой исследовалась зависимость от температуры скорости фронта фазового перехода (затвердевания или плавления) в кремнии с помощью потенциала СВ.

Расчет проводился следующим образом. Рассматривался прямоугольный параллелепипед, через который параллельно основанию проходило 24 кристаллические плоскости, содержащие по 18 атомов кремния каждая. В направлениях, параллельных плоскостям, применялись периодические граничные условия. Атомы в двух плоскостях, ближайших к одному из оснований, неподвижны и занимают узлы кристаллической решетки. Атомы третьего и четвертого слоев служат для подвода или отвода тепла (для них поддерживается постоянная температура с помощью масштабного пересчета скоростей). Остальные атомы системы подчиняются обычным уравнениям МД (1) — МД-атомы.

В начальный момент времени МД-атомы находятся либо в положениях, соответствующих специально приготовленному расплаву (при моделировании кристаллизации), либо в узлах кристаллической решетки (при моделировании плавления). Распределение скоростей этих атомов соответствует некоторой исходной температуре. Затем атомам третьего и четвертого слоев задается желаемая температура фазового перехода, в дальнейшем она поддерживается постоянной. Фронт теплообмена постепенно распространяется в сторону МД-слоев, приводя к структурной перестройке атомов (фазовому переходу).

Какой-либо слой считался закристаллизовавшимся, когда частицы устойчиво локализовались вблизи узлов решетки. И наоборот, слой считался расплавившимся, когда частицы ушли из окрестности узлов.

Результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис. 2. Здесь же приведена кривая для классической теории переходного состояния. Обратим внимание на довольно значительный разброс, который увеличивается при переходе к плавлению ($V(T) < 0$), что говорит о худшем описании процесса плавления. С нашей точки зрения, этот разброс не сводится к статистическому, а объясняется следующими причинами.

При кристаллизации происходит «скатывание» частиц в потенциальную яму, глубина и положение которой определены заранее частицами предыдущего, уже «затвердевшего» слоя. В этом случае энергия активации процесса мала (если вообще существует), и результаты классического и квантового расчетов могут быть близкими.

При плавлении же такие потенциальные ямы заранее не подготовлены. Атомы должны «коллективно» искать минимум энергии. Такой процесс может сопровождаться преодолением высоких потенциальных барьеров, в результате чего система может фиксироваться в локальных (метастабильных) минимумах, с чем и может быть связан разброс результатов. В этом случае результаты классических и квантовомеханических расчетов не будут совпадать, и возможность определения скорости фронта плавления в рамках адиабатического приближения (1) вызывает сомнения.

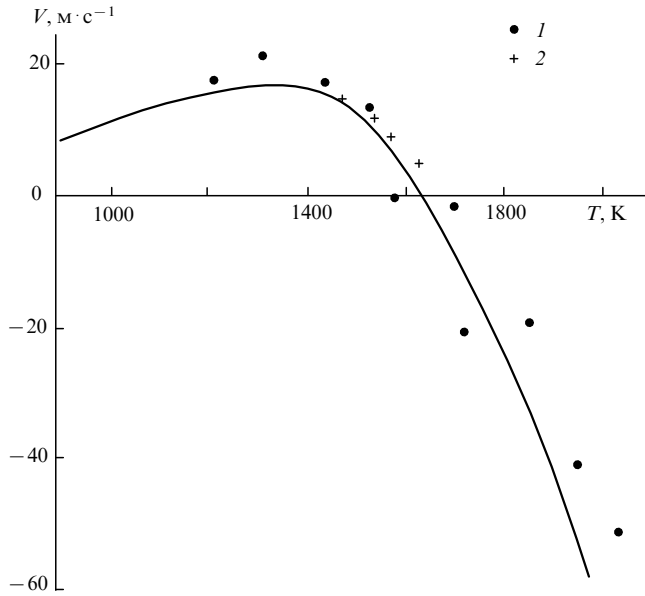


Рис. 2. Зависимость скорости фронта фазового перехода от температуры. Положительные значения скорости отвечают затвердеванию, отрицательные — плавлению. Кривая получена с применением теории переходного состояния. 1 — расчет, 2 — эксперимент

Обсуждение этих вопросов будет продолжено в разделах IV, V и VI.

IV. Адиабатическая квантовая молекулярная динамика

Параллельно с потенциальным в последние годы развивались подходы, которые часто называют квантовой МД. Наиболее популярны схема Кара и Паринелло (КП),⁴⁹ а также генетически связанный с ней метод сильного связывания,[†](см.^{50, 51}) которые кратко будут обсуждаться в данном разделе.

1. Метод Кара и Паринелло

Метод КП состоит в одновременном расчете динамики валентных электронов и ионов (ионных остовов),⁵² причем ионы рассматриваются в классическом приближении, а электроны — в квантовомеханическом. Пусть имеется система из N ионов массы M , описываемых координатами R_i ($i = 1, \dots, N$) и скоростями $\dot{R}_i$, и N_1 электронов, находящихся в основном состоянии и характеризующихся набором волновых функций (орбиталей) $\psi_i(t)$ ($j = 1, \dots, N_1$). Последние могут быть разложены по некоторой системе базисных функций $\chi_1, \dots, \chi_m$

$$\psi_j(t) = \sum_k C_k^j(t) \chi_k.$$

Амплитудам C_k^j и их производным по времени $\dot{C}_k^j$ приписывается смысл координат и скоростей электронной подсистемы. Тогда, если известна зависимость потенциальной энергии E_{tot} системы от R_i и C_k^j , можно построить псевдолагранжиан

$$L = \frac{\mu}{2} \sum_j \sum_k (\dot{C}_k^j)^2 + \frac{M}{2} \sum_k \dot{R}_i^2 - E_{\text{tot}}(C_k^j, R_i).$$

Здесь первый член — фиктивная кинетическая энергия электронной компоненты, μ — фиктивная масса электронов, выбор которой будет обсуждаться ниже. Дополнив псевдолагранжиан условием ортонормированности функций ψ_j

$$\sum_k C_k^{j*} C_k^j - \delta_{ij} = 0, \quad (10)$$

можно получить уравнения движения электронов и ионов

$$\mu \ddot{C}_k^j = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial C_k^j} - \sum_l \lambda_{jl} C_k^l, \quad (11a)$$

$$M \ddot{R}_i = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial R_i}. \quad (11b)$$

Последний член в уравнении (11a) — реакция «связи» (10), λ_{jl} — неопределенные множители Лагранжа, которые находятся одновременно с решением уравнений (11).

Энергия E_{tot} системы определяется методом функционала плотности (см., например, работу⁵³). В качестве базисной, как правило, выбирается система плоских волн. Уравнения (11) решаются численно методами, аналогичными применяемым для интегрирования классических уравнений МД. Схема решения, минимизация начальной энергии электронов (приведение энергии электронной подсистемы к поверхности Борна–Оппенгеймера, т.е. к основному состоянию) при фиксированных начальных положениях ионов, выбор количества базисных функций и т.д. подробно обсуждаются в обзоре⁵².

Теоретическое обоснование⁴⁹ метода КП заключается в том, что решение уравнений (11) при выходе траекторий на равновесие и в пределе температуры $T \rightarrow 0$ («отжиг») позволяет найти состояние системы электронов и ионов (волновые функции и координаты), которое дает минимум функционала плотности. Процедура отжига $T \rightarrow 0$ является важным элементом метода КП.

Основная трудность при реализации метода КП — сохранение постоянства суммарной кинетической энергии ионов и E_{tot} при конечных температурах — связана с наличием фиктивной кинетической энергии электронов, зависящей от фиктивной массы μ . При выборе μ приходится искать компромисс. С одной стороны, для уменьшения осцилляций «реальной» энергии нужно уменьшать μ . С другой стороны, величина μ определяет минимально допустимый временной шаг интегрирования, и для уменьшения времени расчета значение μ желательно увеличивать. Этот вопрос, а также другие способы достижения адиабатичности рассмотрены в работах^{52, 54, 55}.

Метод КП был с успехом применен для расчета структуры (в том числе электронной) и свойств таких систем, как протоны в кристаллическом кремнии,⁵⁶ жидкий и аморфный кремний^{54, 57–58} и углерод,^{59, 60} жидкие металлы,⁶¹ кристаллический лед,⁶² жидкая вода.⁶³

Принципиальным ограничением метода КП в его современной формулировке является то, что электроны находятся лишь в основном состоянии, т.е. на поверхности Борна–Оппенгеймера, различной для разных характерных структур (кристаллической, жидкой, аморфной). Будучи способным описать каждую из этих структур, метод КП в принципе не предназначен для расчета переходов между ними. В этом отношении метод КП еще более ограничен, чем потенциальный подход.

Таким образом, переход к квантовой динамике КП не решает проблемы описания переходов между различными электронными состояниями.

[†] Мы так перевели оригинальное название tight-binding, поскольку его авторы не дают ссылок на метод сильной связи.

Метод КП оказался весьма мощным, однако он требует огромных затрат машинного времени. Это связано с одно-временным численным интегрированием уравнений движения для ионов и электронов. Малый временной шаг интегрирования определяется малой фиктивной массой электрона, а полное время — характерными временами динамики ионов. Полное число шагов оказывается очень велико. Вторая причина заключается в огромном числе плоских волн, необходимых для расчета (несколько сот для полупроводников и несколько тысяч для металлов).

Эти обстоятельства ограничивают число атомов, участвующих в расчете (~ 100), тогда как для расчета сложных реконструкций, дислокаций, реальных поверхностей требуется значительно больше частиц.

2. Метод сильного связывания

Желание ослабить требования к компьютерным ресурсам для метода КП привело к появлению его упрощенных вариантов, так называемых методов сильного связывания (МСС). Эти методы позволяют, жертвуя точностью, в десятки и сотни раз ускорить расчеты.

В наиболее радикальном варианте⁵⁰ МСС вводятся следующие основные упрощения по сравнению со схемой КП:

- отказ от явного расчета электронной динамики;
- выбор в качестве базисных функций лишь небольшого числа орбиталей валентных электронов для рассматриваемой кристаллической структуры (для алмазоподобного Si — по четыре sp^3 -орбитали на каждый атом);
- расчет сил, действующих на ионы со стороны электронов F_i проводится согласно теореме Геллмана – Фейнмана

$$F_i = \sum_j \langle \psi_j | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} | \psi_j \rangle,$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан электронной подсистемы (суммирование ведется по заполненным электронным уровням);

- вводятся парные межзонные потенциалы согласно

$$\Phi_2(R) = E_{\text{tot}}(R) - E_{\text{BS}}(R), \quad (12)$$

где E_{tot} — полная потенциальная энергия системы, определяемая методом функционала плотности,⁶⁴ E_{BS} — энергия зонной структуры, вычисляемая по эмпирической схеме сильного связывания.⁶⁵ Величины $E_{\text{tot}}(R)$ и $E_{\text{BS}}(R)$ находятся для регулярной кристаллической структуры в расчете на один атом кристалла.

Таким образом, уравнения движения для ионов имеют вид

$$M\ddot{R}_i = F_i - \nabla_i \sum_j \Phi_{ij}.$$

Их решение проводится по следующей схеме: 1) приведение энергии электронов к поверхности Борна – Оппенгеймера для начального положения ионов; 2) расчет сил F_i ; 3) расчет одного шага по времени для ионов; 4) пересчет волновых функций, возврат к шагу 2.

С помощью МСС были рассчитаны фоновые спектры алмазоподобного кремния,⁵⁰ тонкие эффекты ангармоничности (тепловое расширение, сдвиг и уширение фоновых линий при увеличении температуры) алмазоподобного кремния,⁶⁶ адсорбция водорода на поверхности алмаза(100)⁶⁷ и др.

Попытки применить МСС к моделированию различных поверхностей Si и Ge показали его неуниверсальность,⁶⁸ аналогичную неуниверсальности классического потенциального подхода. Причина состоит в том, что используется система базисных волновых функций именно для тетраэдрической структуры. Эта система непригодна для описания электронной структуры других симметрий, отличных от тетраэдрических, имеющих другие волновые функции.

Такие соображения привели авторов⁶⁸ к необходимости параметризовать МСС для Si и Ge. При этом $E_{\text{BS}}(R)$ вычисляется по-прежнему для sp^3 -орбиталей, а $E_{\text{tot}}(R)$ — отдельно для каждой из большого числа кристаллических модификаций. Таким образом, парный межзонный потенциал $\Phi_2(R)$ получается различным для разных кристаллических решеток, т.е. появляется зависимость его от координации. Именно эта зависимость и параметризуется так, чтобы $\Phi_2(R)$ являлся функцией локального окружения данного атома, т.е. локального координационного числа. Эта процедура полностью аналогична той, которая использовалась Терсоффом²² в классическом потенциальном подходе. В таком подходе $\Phi_2(R)$ является кластерным функционалом.

Параметризованный МСС оказывается весьма гибким, т.е. позволяет удачно описывать практически все реконструкции поверхностей Si или Ge с помощью одного и того же (для каждого элемента) набора подгоночных параметров.⁶⁹

Таким образом, и в МСС повторяется ситуация, схематически изображенная на рис. 1. С помощью этого метода удается построить потенциальную поверхность, имеющую локальные минимумы, близкие к реальным минимумам различных электронных состояний (термов). В то же время ясно, что динамика переходов между этими состояниями такими способами воспроизведена быть не может. Методы КП и МСС оперируют лишь стационарными решениями уравнения Шредингера. Описание же электронных переходов требует решения нестационарных уравнений квантовой механики.

V. Реконструкция, адсорбция, поверхностная диффузия, кластеры

1. Моделирование поверхности

Блок подвижных частиц в ММД называется основной ячейкой (ОЯ). Для поверхности кристалла он состоит из некоторого количества слоев частиц и ограничен «снизу» слоем (или несколькими слоями) неподвижных частиц. Более глубокие слои можно при необходимости заменить сплошной средой, действующей на ОЯ по потенциалам Ми или Стила.⁶ Выберем ячейку с высотой h , длиной и шириной l (по горизонтальным направлениям ОЯ либо также ограничена слоями неподвижных частиц, либо в этих направлениях применяются периодические граничные условия (ПГУ)). Число частиц в ОЯ $N = nl^2h$, где n — средняя концентрация частиц.

Выбор размеров ячейки, моделирующей участок поверхности, производится так, чтобы движение отдельных атомов передавало важные для данной задачи характеристики фонованого спектра; воспроизводилась реконструкция и релаксация поверхности.

При моделировании равновесных процессов (десорбция, поверхностная диффузия, падение тепловых частиц) при некоторой температуре размер ячейки выбирается из условия $l, h > k_{\text{min}}^{-1}$, где k_{min} — минимальный волновой вектор фононов, еще вносящих вклад в энергетику изучаемого процесса.

При моделировании неравновесных процессов (падение быстрых частиц) размер ОЯ следует выбирать так, чтобы время взаимодействия t_1 (время расчета) было много меньше времени возврата t_2 на поверхность неравновесного возбуждения, отразившегося от границы ОЯ,

$$t_1 \sim \frac{\sigma}{v_{\text{inc}}} \ll t_2 \sim \frac{l}{c} \quad (\text{или } \frac{h}{c}), \quad (13)$$

где σ — характерный размер потенциала, v_{inc} — скорость падающей частицы, c — скорость звука.

Существует способ смягчить условие (13), введя в расчет теплоотвод. Тогда в уравнения движения (1) для граничных

частиц ОЯ вводятся ланжевеновские слагаемые (δ -коррелированная случайная сила и трение, связанные по флуктуационно-диссипационной теореме). Они моделируют теплопроводность, гася неравновесные возбуждения, приходящие к границе ячейки. Неравенство (13) заменяется на $t_1 < t_2$.

Упомянутые условия полезны для оценки характерных размеров, поскольку значения входящих в них величин известны зачастую по порядку величины. Выбор окончательных размеров ОЯ (и граничных условий) желательно производить на основе результатов пробных расчетов.

Граничные условия. Реконструкцию и релаксацию поверхности можно моделировать только с помощью ПГУ. Если же структура поверхности уже известна, то соответствующую геометрию можно задать для ограниченной ячейки. Представляется все же, что равная степень однородности ОЯ по горизонтали достигается для ПГУ при меньшем размере ОЯ, чем для ограниченной ячейки.

Теплоотвод более естественно моделируется для ограниченной ОЯ, поскольку может быть осуществлен во всех направлениях, тогда как для ПГУ — только «вниз». Воспроизведение теплоотвода для ПГУ требует увеличения размеров ОЯ по сравнению с ограниченной ячейкой.

Усреднение. Результат взаимодействия падающей частицы с поверхностью зависит от положения прицельной точки относительно атомов поверхности. Поэтому, если требуются средние по поверхности коэффициенты взаимодействия, надо провести усреднение по всем положениям прицельной точки в пределах проекции элементарной ячейки кристалла (или ОЯ для некристаллического тела) на поверхность. Естественно, что для реконструированной поверхности область усреднения увеличивается по сравнению с нереконструированной. Статистическая погрешность увеличивается из-за движения атомов поверхности, которые фактически никогда не занимают равновесных положений.

2. Реконструкция

Плоская поверхность. Попытка классического моделирования динамики начального этапа реконструкции (димеризации) поверхностей Si(100) и Ge(100) и их равновесной структуры предпринята в работе ⁷⁰ с использованием потенциалов типа СВ.

В начальный момент все атомы занимают узлы тетраэдрической структуры и имеют скорости, распределенные по Максвеллу при рассматриваемой температуре. В процессе расчета неравновесная начальная структура эволюционирует в реконструированную, содержащую ряды димеров (рис. 3). Реконструкция происходит следующим образом: образова-

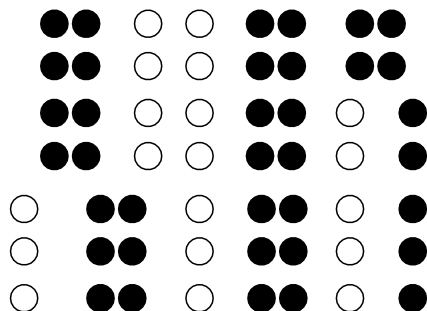


Рис. 3. Схема первого слоя реконструированной поверхности кремния

ние димера в каком-либо месте поверхности вызывает быструю димеризацию двух соседних атомов и т.д., т.е. появляется растущий ряд димеров. Два ряда димеров, растущих в противоположных направлениях, могут встретиться и образовать один длинный ряд. Если при встрече ряды смещены относительно друг друга, то в месте встречи образуются «свободные» атомы.

Свойства полученной равновесной структуры соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Среднее расстояние между атомами в димере оказалось равным 2.42 Å (экспериментальные значения от 2.36 до 2.47 Å). К наиболее интересным результатам ⁷⁰ относится качественное объяснение наблюдавшегося экспериментально перехода от структур $c(4 \times 2)$ (наклонные несимметричные димеры) и $p(2 \times 2)$ (наклонные симметричные димеры) при низких температурах к структурам с симметрией (2×1) (ненаклонные димеры) при высоких температурах. С точки зрения МД-эксперимента при конечных температурах из-за теплового движения наклонные димеры имеются всегда, т.е. «моментальный снимок» всегда покажет их наличие. Однако при низких температурах наклоны соседних димеров коррелированы — они находятся в противофазе. Это и дает мгновенную картину реконструкций типа $c(4 \times 2)$. При высоких температурах из-за интенсификации теплового движения наклоны димеров становятся некоррелированными, что (в среднем) соответствует симметрии (2×1) .

Попытка применить более сложный потенциал Терсоффа показала, что последний дает слишком большую силу притяжения между атомами в димере (рис. 4).

В работе ⁷⁰ рассчитывались также и времена реконструкции, но эти результаты могут вызывать сомнения (см. раздел III).

Ступенька. В работе ⁷¹ при исследовании атомной и молекулярной структуры мономолекулярных ступенек на поверхности Si(001)-(2x1) был использован метод Кара–Паринелло. Рассматривалась ячейка из семи слоев. Свободные связи нижнего слоя атомов кремния насыщались 48 атомами водорода.

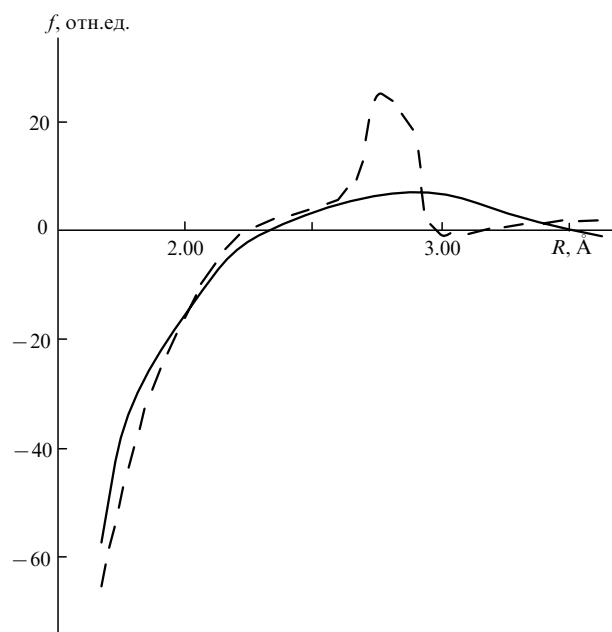


Рис. 4. Силы, действующие в направлении между атомами в димере, для различных потенциалов. Сплошная линия — расчет с использованием потенциала СВ, штриховая — с использованием потенциала Терсоффа

Для плоской поверхности было найдено, что симметричные димеры, т.е. те, у которых оба атома имеют одинаковую координату z , неустойчивы. По сравнению с $s(2 \times 1)$, реконструкция $b(2 \times 1)$ (наклонные димеры с разницей уровней атомов $\Delta z = 0.51 \text{ \AA}$) снижает общую энергию на $0.10 \text{ эВ} \cdot \text{димер}^{-1}$. Основным состоянием плоской поверхности оказалась реконструкция $c(2 \times 4)$ (направления наклона соседних димеров в ряду и при переходе от ряда к ряду чередуются, $\Delta z = 0.72 \text{ \AA}$, снижение энергии $0.24 \text{ эВ} \cdot \text{димер}^{-1}$). Реконструкция $p(2 \times 2)$ с $\Delta z = 0.72 \text{ \AA}$ проигрывает ей только $8 \text{ мЭВ} \cdot \text{димер}^{-1}$.

Геометрия мономолекулярной ступеньки может быть весьма разнообразной. На рис. 5 показаны три конфигурации: S_A — димеры верхней террасы, перпендикулярные краю ступени (рис. 5, *a*), S_B — димеры, параллельные краю ступени, при этом ступень может обрываться на ряд атомов нижней террасы, соответствующая димерная пара которых находится перед верхней террасой (рис. 5, *b*) или под ней (рис. 5, *c*) (несвязанный и связанный края). Комбинации наклонов димеров, различных реконструкций верхней и нижних террас и края ступени многократно увеличивают число возможных конфигураций. В работе⁷¹ моделировалось только восемь основных случаев, в том числе те варианты S_A - и S_B -ступеней, которые наблюдались экспериментально.

Расчет электронной динамики позволил авторам⁷¹ воспроизвести образы, наблюдаемые в сканирующем туннельном микроскопе, и сравнить их с результатами измерений. Качественные особенности экспериментальных данных удалось объяснить из формы волновых функций поверхностных состояний без дополнительных предположений о реконструкции, наведенной острием.

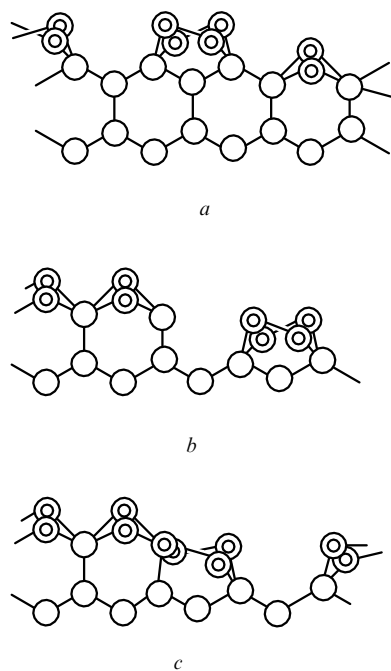


Рис. 5. Схематичное изображение ступеньки на поверхности кремния для трех конфигураций.

a — S_A , *b* — S_B (несвязанный край), *c* — S_B (связанный край). Двойными кружками обозначены атомы поверхностных димеров. Помимо атомов димеров, находящихся в плоскости рисунка, показаны и атомы в следующей плоскости (в глубине)

3. Прилипание, аккомодация, адсорбция, рассеяние

Элементарные акты прилипания и аккомодации широко исследуются ММД, например, в работах^{41, 72–74}. Рассмотрим работу⁴¹, где рассчитаны коэффициенты прилипания и аккомодации энергии атомов X (гелия, неона и аргона) при их падении на поверхность $\text{Si}(100)$ в диапазоне энергий падающих частиц от 0.1 до 1 эВ и температур поверхности от 300 до 1000 К . Для описания взаимодействия $\text{Si}—\text{Si}$ использовался потенциал СВ. Взаимодействие атомов X с атомами Si описывалось с помощью потенциалов Леннарда–Джонса.

Атомы X выбрасывались в направлении поверхности перпендикулярно к ней с некоторого случайно выбираемого расстояния z_0 , на котором взаимодействие $X—\text{Si}$ практически отсутствует. Начальное положение атома относительно зоны подвижных частиц поверхности также выбиралось случайно. Начальные скорости подвижных частиц поверхности распределены по Максвеллу при температуре T_s в диапазоне от 300 до 1200 К . Рассчитывались траектории всех движущихся частиц.

Частица считалась отразившейся при выполнении условия $z > z_0$ (z — текущее расстояние атома от поверхности), т.е. если она пересекает в обратном направлении плоскость вбрасывания. Такой критерий отражения ведет к длительным расчетам, однако он необходим для точного вычисления коэффициента аккомодации энергии.

Атом считается прилипшим, если он четыре раза меняет направление скорости. Иногда в литературе прилипанием считается первый возврат частицы к поверхности.⁷⁴ Однако визуализация расчетов показывает, что частица во многих случаях отражается после второго столкновения с атомами поверхности. Случаев же отражения после третьего столкновения за время нахождения частицы X в габаритах моделируемого блока не наблюдалось.

После завершения расчета каждой попытки частицы поверхности возвращались в исходные положения с новой реализацией максвелловского распределения по скоростям. Полное число попыток N для каждой энергии E_i составляло 100 . Коэффициент прилипания k_{st} определяется как отношение числа попыток с прилипанием M_{st} к общему числу попыток M .

На рис. 6 приведены результаты МД-расчетов коэффициентов прилипания к нереконструированной поверхности $\text{Si}(100)$. Коэффициенты прилипания уменьшаются при уменьшении массы падающих частиц, увеличении их энергии, а также при росте температуры поверхности. В работе⁴¹ предложен способ согласования результатов расчета с аналитической моделью жестких кубов⁷⁵ путем введения в нее эффективного угла падения ϑ .

Зависимость от массы падающих частиц проявляется и при взаимодействии с поверхностями полимеров; к этому вопросу мы вернемся в конце раздела.

В работе⁷⁶ анализируются методы, в которых прилипание газа к поверхности рассматривается в рамках приближения, когда падающий атом классичен (квазиклассичен), но фононы трактуются квантовомеханически. Дается модельный пример прилипания атомов He , Ne и Ar к поверхности меди.

В работе⁷⁷ с помощью классического ММД рассчитана энтальпия адсорбции 13 углеводородов (пентана, циклогексана, 2-метилбутана, декана и др.) на минерале смектической глины. Выяснена значительная чувствительность результатов к выбору параметров леннарда-джонсовских потенциалов, используемых для описания взаимодействия несвязанных атомов между собой. Ни один из наборов потенциалов, известных в литературе, не позволил получить согласие с экспериментальными данными.

В работе⁶⁷ методом сильного связывания рассмотрены различные равновесные состояния водорода, адсорбированного на поверхности алмаза(001). Метод молекулярной

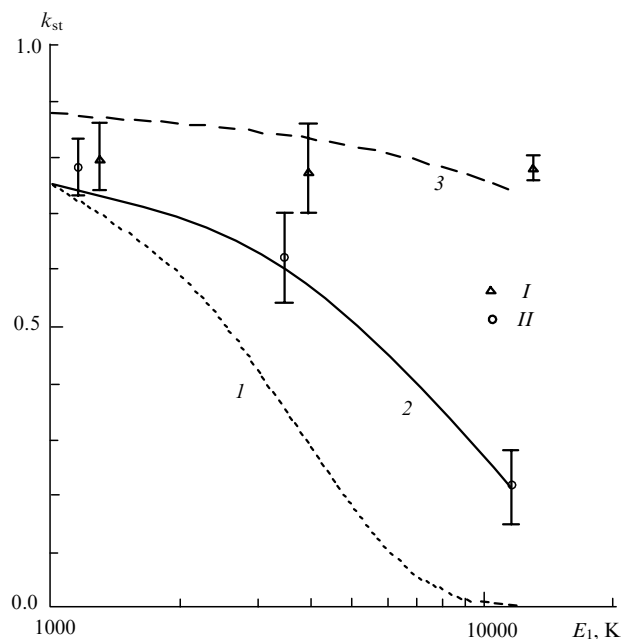


Рис. 6. Зависимость коэффициента прилипания от энергии падающей частицы

МД-расчет: I — Ne, температура поверхности $T_s = 640$ К; II — Ne, $T_s = 1160$.

Модель жестких кубов: 1 — Ne (угол падения $\vartheta = 0$); 2 — Ne ($\vartheta = \pi/6$); 3 — Ne ($\vartheta = 0$)

динамики использовался лишь как метод градиентного спуска, т.е. как способ наиболее быстрого нахождения минимума энергии системы, первоначально близкой к конфигурации рассматриваемой системы. Исследовались структуры чистой C(001)-поверхности и две структуры с адсорбированным водородом — моногидрированная (001)–(2 × 1):H (фаза 1) и дигидрированная (001)–(1 × 1):H (фаза 2). Вычислялась структура электронных зон и плотность электронных состояний. Найдено, что в фазе 2 нет электронных состояний в запрещенной зоне, а в фазе 1 они есть. Еще один качественно объясненный эффект — расталкивание электронных поверхностных состояний в фазе 2 в зону проводимости и в валентную зону. В последнем случае электронное поверхностное состояние вступает в резонанс с электронным уровнем атома C, что и приводит к увеличению проводимости алмаза на несколько порядков после его обработки в атмосфере водорода. Этот эффект, по-видимому, носит чисто поверхностный характер.

При высоких энергиях падающих частиц ограничиваются простейшими потенциалами взаимодействия. Индивидуальные траектории падающего иона Ne^+ (2 и 4 КэВ)⁷⁸ моделировались последовательностью парных столкновений с атомами поверхности. Учитывались коллективные эффекты, когда ион Ne^+ почти одновременно взаимодействует с группой атомов, расположенных в конфигурации, близкой к симметричной вокруг траектории иона (типичный пример — каналирование).

Исследовалось рассеяние ионов на различных гранях Ni, на реконструированных поверхностях Pt(110)–(1 × 2) и –(1 × 3), а также выбивание атомов кислорода, адсорбированных на Ni. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментом.

4. Поверхностная диффузия

В работе⁷⁹ рассматривается диффузия собственного адатома по поверхностям (111) и (001) родия и никеля. Используются потенциалы Морзе и внедренного атома. В работе⁸⁰ определяются распределения по энергиям и связь вращательной и поступательной энергии при диффузии молекулы CO по поверхности Ni(111). Используется стохастическая динамика Тулли. Следует отметить неаррениусовскую температурную зависимость рассчитанных коэффициентов диффузии. Проведено сопоставление с теорией Крамерса.

В работе⁸¹ рассчитывалась диффузия молекулы CO на поверхности Pt(111) при температурах 100–500 К. Поверхность задавалась потенциалом, зависящим от координат неподвижных атомов платины. Молекула CO ориентирована преимущественно перпендикулярно поверхности. Отмечена зависимость диффузии от вращательного и колебательного состояния CO. Полученные значения коэффициента диффузии совпали с имеющимися экспериментальными данными в пределах разброса последних. Сделана попытка смоделировать обмен энергией между CO и поверхностью путем включения взаимодействия молекулы с фононами. Ввиду увеличения требуемого времени расчета в 100 раз были рассчитаны только две траектории. Они показали, что обмен энергией влияет на диффузию.

В работе⁸² исследовалась неравновесная диффузия гипертепловых адсорбированных атомов кислорода, возникающих при диссоциативной хемосорбции молекулы O_2 на поверхности Al(111). Процесс хемосорбции ввиду его сложности не рассматривался. В качестве начальных выбирались условия, когда связь в молекуле O_2 уже разорвалась и атомы разошлись настолько, что их взаимодействием можно пренебречь. Начальные значения энергии атомов O выбирались равными 3.5 эВ, что соответствует энергии хемосорбции атомов O, и 9.5 эВ (для сравнения). Использовались потенциалы внедренного атома и модель Тулли, в которой для атомов третьего слоя применялись ланжевеновские уравнения, а атомы четвертого и более глубоких слоев фиксировались в положениях равновесия.

Показано, что в основном атомы смещаются на баллистической стадии за время, меньшее 0.5 нс. Дальнейшая термализация требует большего времени (> 5 нс), но происходит без направленного смещения. Величина баллистического смещения составляет 16 Å при начальной энергии 3.5 эВ и 52 Å при 9.5 эВ. Именно последнее смещение (а не первое, как хотелось бы) согласуется с измерениями с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Проникновение атомов вглубь подложки происходит в первые 0.2 нс, при этом количество внедрившихся атомов оказалось примерно вдвое больше, чем наблюдалось в эксперименте. Возможная роль неадиабатических переходов при диффузии адатомов по поверхности в работах^{79–82} не обсуждалась.

МД-исследования поверхностной диффузии не получили еще должного признания. Так, в обзоре⁸³, анализирующем результаты, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии для движения атомов на различных поверхностях, молекулярная динамика вообще не упоминается. Делается даже утверждение, что «удивительно мало известно о механизмах движения атомов по поверхности». А одним из основных назначений МД как раз и является исследование подобных механизмов динамических процессов.

5. Взаимодействие кластеров с поверхностями

В последнее время большое внимание уделяется МД-моделированию процессов падения атомных и молекулярных кластеров на поверхность твердых тел.^{84–92} Исследования показывают, что столкновения кластер–подложка не описываются простыми аналитическими моделями, так как в них

не учитываются коллективные эффекты межатомного взаимодействия. Этим и обусловлена необходимость МД-моделирования.

Сама схема такого моделирования, по существу, не отличается от описанной выше для случая падения отдельных атомов (молекул). Выбор же потенциалов межчастичного взаимодействия зависит от энергии налетающих кластеров и энергий частиц в конечном состоянии. Весь диапазон исследуемых энергий условно разделяется на две области: высокие энергии ($> 1 \text{ кэВ} \cdot \text{атом}^{-1}$) и низкие ($< 1 \text{ кэВ} \cdot \text{атом}^{-1}$).

В первом случае исследуются такие вопросы, как возможность возникновения в зоне столкновения условий для получения заметного выхода нейтронов^{84,85} или для возбуждения внутренних электронных оболочек атомов.⁸⁶ При этом важны относительно малые времена после падения кластера, на которых достигаются наибольшие концентрации энергии, а результат определяется близкими парными столкновениями атомов. Поэтому выбираются сравнительно простые парные отталкивательные потенциалы.

В случае низких энергий кластеров исследуются образование и структура (эпитаксиальная, аморфная) возникающих при взаимодействии кластеров с поверхностью пленок,^{87,88} зависимость появления различных структур (пленки, капли, кратеры, зоны внедрения) от энергии и размера падающих кластеров,⁸⁹ угловое распределение и распределение по размерам и скоростям мелких кластеров, распыляемых с поверхности при падении на нее ионов.⁹⁰ При этом требуется проследить процесс релаксации энергии, иногда вплоть до теплового уровня, поэтому необходимы более реалистичные и сложные, многочастичные потенциалы взаимодействия.

Рассмотрим более подробно процессы этой группы на примере работы⁸⁹. Исследовалось падение кластеров Cu, Ni и Al размером от 4 до 92 атомов с энергиями от 92 до $1000 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ на поверхность тех же металлов в различных сочетаниях. Использовались потенциалы внедренного атома, модифицированные на близких расстояниях для правильного учета столкновений атомов с высокими энергиями.

В зависимости от размеров и энергии кластеров, упругих и химических свойств материалов и отношения масс атомов кластера и подложки, наблюдались существенно разные результаты взаимодействия. Кластер из 92 атомов меди, падающий на медную поверхность при низких энергиях может образовывать каплю, тогда как при высоких он проникает в подложку, вызывая сильную ее деформацию. Если энергия кластера превосходит $25 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$, в подложке возникают поверхностные дефекты. Кластер из 92 атомов Al почти не деформирует никелевую подложку, но растекается по ней эпитаксиально, несмотря на 15%-ное несовпадение параметров решеток Al и Ni. При энергии $1 \text{ кэВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ несколько атомов Al отрываются от кластера и либо отражаются в вакуум, либо рассеиваются по поверхности. Кластеры Ni с энергией $326 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ почти полностью внедряются в алюминиевую подложку и образуют локальные аморфные зоны.

На рис. 7 приведена диаграмма механизмов взаимодействия кластеров с поверхностью,⁸⁹ показывающая, каких результатов следует ожидать в зависимости от кинетической энергии налетающего кластера и энергий связи атома в кластере и подложке.

Необходимо отметить, что при МД-моделировании некоторых кластерных процессов с помощью потенциального подхода также необходимо соблюдать осторожность (см. раздел III). Так, в работе⁹⁰ получено качественное согласие численных данных с экспериментальными и с данными аналитической теории по энергетическим распределениям атомов и димеров, выбиваемых с поверхности кристалла меди при падении на нее иона аргона. Для получения же количественного согласия с теорией требуется

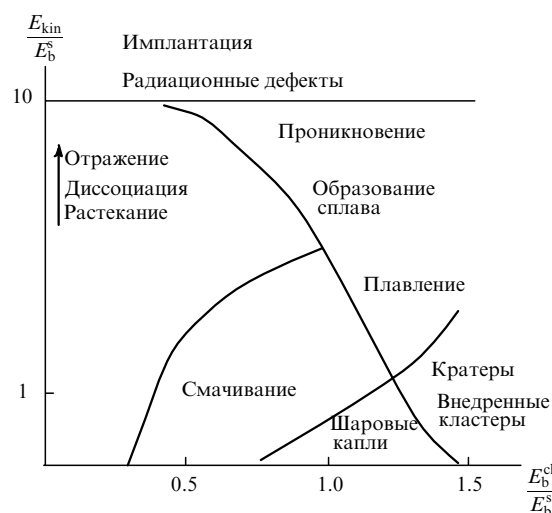


Рис. 7. Диаграмма механизмов взаимодействия кластеров с поверхностью.

E_{kin} — кинетическая энергия кластера в расчете на один атом, E_b^{cl} , E_b^{s} — энергии связи атомов кластера и поверхности соответственно

выбрать энергию сублимации меди значительно меньшей, чем экспериментальное значение. Авторы⁹⁰ объясняют это расхождение «потерей» части выбитых низкоэнергетичных атомов, связанной с особенностями методики МД-эксперимента.

Однако возможна и другая интерпретация. Если рассматривать состояния (поверхность + связанный атом) и (поверхность + свободный атом) как разные электронные состояния, то энергия сублимации соответствует высоте потенциального барьера между ними. Как отмечалось в разделе III, интерполяционная потенциальная поверхность может неправильно моделировать потенциальный барьер между различными электронными состояниями. Не исключено, что это и явилось причиной расхождения расчетных и экспериментальных значений энергий сублимации в работе⁹⁰.

В работе⁹¹ изучалось распыление атомов поверхности золота кластерами аргона из 87, 141 и 201 атома. Энергия кластера составляла $100 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$. Разработан метод снятия избыточного давления, возникающего при ударе. Распыленный материал мишени состоит из небольших кластеров золота; обнаружено латеральное распыление.

Предельный случай растекания нелетучей микрокапли, изначально находящейся на поверхности, моделировался методом изотермической МД в работе⁹². Рассматривались как однокомпонентные капли из леннард-джонсовских частиц, так и двухкомпонентные. Второй компонентой была простейшая модель полимера: упругая гибкая цепочка, состоящая из двух, четырех или восьми леннард-джонсовских атомов. Общее количество атомов в микрокапле равно $\sim 10^3$. Концентрация полимера менялась от 0 до 100%. Поверхность моделировалась однородным полупространством, действующим на атомы капли потенциалом Ми. Начальная форма микрокапли задавалась в виде гребня, периодически продолжающегося вдоль всей длины.

Исследовалось образование прекурсорной пленки: ее ширина вначале росла почти линейно со временем, а затем рост становился диффузионным. Толщина могла соответствовать толщине одного или нескольких ступенчатых слоев. В случае полимерных растворов слои начинали перемешиваться, что приближало их форму к полусферической. Исследовался характер перемешивания для разных полимерных

моделей и различных параметров потенциалов. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными.

6. Процессы на поверхности жидкостей и полимеров

Поверхность жидкостей отличается от поверхности твердого тела, помимо неупорядоченности (что, впрочем, характерно и для аморфных твердых тел), еще и тем, что она, как правило, не бывает резкой. Плотность поверхностного слоя жидкости постепенно убывает от плотности жидкости до плотности насыщенного пара на протяжении нескольких межмолекулярных расстояний в жидкости.

В работе⁹³ моделировалось рассеяние атомов Ne на поверхности глицерина при энергиях столкновений от 25 до 60 кДж·моль⁻¹. Молекула глицерина описывалась девяти-центральной моделью, позволяющей учитывать торсионную гибкость. Гидроксильные атомы водорода входили в модель явно, т.е. водородные связи фигурировали непосредственно. Внутримолекулярная потенциальная энергия аппроксимировалась суммой парных кулоновских и леннард-джонсовских взаимодействий, а также торсионных слагаемых. Межмолекулярное взаимодействие представлялось в виде суммы парно-аддитивных кулоновских и леннард-джонсовских слагаемых. Взаимодействие Ne–глицерин включало только леннард-джонсовское взаимодействие. Поверхность глицерина при $T = 300$ К моделировалась кубической ячейкой из 343 молекул глицерина с двумя свободными поверхностями по оси z . Испарений молекул глицерина не наблюдалось (точка плавления — 291 К).

Рассчитывались коэффициенты прилипания, отражения и десорбции атомов Ne после нескольких соударений. Для отраженных атомов Ne находились энергетические потери, распределения по энергиям и углам. Результаты оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. При попытке описать результаты с помощью простой модели бинарных столкновений обнаружено уменьшение эффективной массы с ростом энергии соударения. Это объясняют влиянием множественных столкновений и колебаний жидкости. Получены данные по переносу энергии в жидкости. Энергия столкновений передается в поступательные и вращательные моды и, в меньшей степени, в торсионные. Затем энергия быстро распределяется по соседним молекулам глицерина.

В работе⁹⁴ моделировался монослой L-дидеканоиллецитина (пример амфифильной молекулы) на поверхности воды. Размер поверхности выбирался так, чтобы на ней размещалось 42 молекулы лецитина. Толщина слоя молекул воды составляла 4 нм. Слой воды покрывался лецитином снизу и сверху. Были найдены профили плотности, поверхностное натяжение, электростатический поверхностный потенциал. Обнаружены локальные проникновения молекул воды в лецитин. Поверхность контакта вода–лецитин очень развита и неупорядочена. Результаты оказались весьма чувствительны к виду потенциальной энергии для лецитина.

Компьютерное моделирование динамики легких газов в «жесткой» матрице плотных полимеров обнаруживает кажущиеся противоречия с экспериментальными данными. Моделирование показывает, что легкие атомы и молекулы (H_2 , He) легко достигают диффузионного режима, в то время, как подвижность тяжелых оказывается невелика. Авторы⁹⁵ делают вывод, что «жесткая» матрица является неадекватным представлением плотной системы полимерных молекул. Качественного совпадения с результатами экспериментов можно добиться, учитывая влияние на диффузию тепловых колебаний полимерных молекул.

VI. Химические реакции в адиабатическом приближении

1. Использование потенциальных поверхностей

Травление. Проведено моделирование химического взаимодействия атомов⁴⁵ и молекул⁹⁶ фтора с реконструированной поверхностью Si(100)-(2×1). Температуры поверхности и падающих атомов — 300 К. Используются потенциалы взаимодействия (Si–Si, Si–F, F–F) типа СВ, параметры которых выбирались так, чтобы соответствовать независимым экспериментальным данным. Изучались прилипание, диссоциация молекул на поверхности, образование различных соединений фтора с кремнием и др. Высказаны предположения о механизмах травления.

Обнаружено,⁴⁵ что если на поверхности имеется менее одного монослоя атомов F (степень заполнения $\theta < 1$), то возможны три исхода падения атома F на поверхность Si:

- 1) отскок (30%),
- 2) хемосорбция (захват атома F в месте разрыва димерной связи Si–Si или захват свободной связью, 60%),
- 3) физическая сорбция (захват F поверхностью в целом при сохранении подвижности атома F вдоль поверхности, 10%).

При покрытии поверхности Si атомами F от $\theta = 1$ до $\theta = 1.25$ структура поверхностного слоя Si–F упорядочена и устойчива. При этом хемосорбции не происходит, т.е. физически адсорбированные атомы не проникают вглубь поверхностного слоя и не образуют химической связи с атомами кремния.

При $\theta > 1.25$ упорядоченное состояние первого адсорбированного слоя F (схематично показан на рис. 8) становится неустойчивым. Взаимное отталкивание атомов F приводит к искажениям структуры. Лишние атомы F имеют возможность проникать вглубь поверхностного слоя, разрывая связи между атомами кремния с образованием комплексов SiF, SiF₂, SiF₃. В дальнейшем комплекс SiF₃ может присоединить еще один атом F с образованием летучего SiF₄ (травление).

Общий вывод работы⁴⁵ состоит в том, что для получения наибольшей скорости травления требуется по возможности большее разупорядочение исходной поверхности.

В работе⁹⁶ обнаружено два основных канала взаимодействия молекулы F₂ с поверхностью Si — хемосорбция одного из атомов F и отскок другого и, реже, хемосорбция обоих атомов диссоциированной молекулы F₂. Кроме того, наблюдалось образование комплекса Si–F–F, где второй атом F слабо связан с остальным комплексом. Были зафиксированы и редкие (10^{-3}) случаи отражения молекул F₂.

Два хемосорбированных атома F образуют различные сочетания химических связей с атомами Si димеров. Эти связи схематично можно представить в следующем виде:

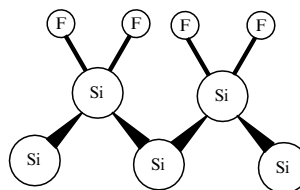
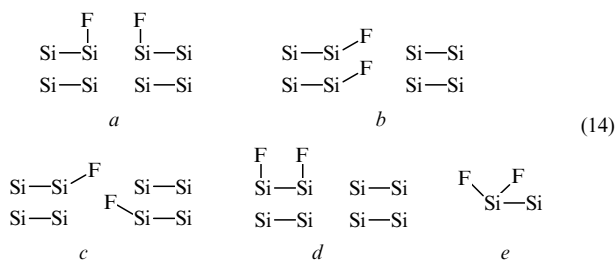


Рис. 8. Упорядоченное состояние адсорбированных атомов фтора на кремнии

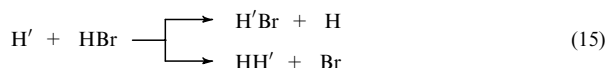


Видно, что атомы F могут связываться с соседними атомами Si из двух димеров разных рядов (*a*, «противоположная» конфигурация), из одного ряда (*b*, «смежная» конфигурация), из разных рядов со сдвигом на один димер (*c*, «диагональная» конфигурация), из одного димера (*d*, «та же самая» конфигурация). Случай *e* соответствует комплексу SiF₂.

Численные значения вероятностей, рассчитанные методом МД, можно поставить под сомнение (см. раздел III), однако качественно модель сухого травления согласуется с экспериментальными данными.

Исследование роли теплоотвода при взаимодействии молекул фтора с поверхностью кремния начато в работе⁹⁷.

Поверхностная фотохимия. В работе⁹⁸ изучалась динамика поверхностной фотохимии в системе молекул HBr, адсорбированных на поверхности LiF(001), и квантов $\hbar\nu$. Методом классических стохастических траекторий Тулли моделируется взаимодействие на поверхности продукта



фотолиза — атомов H с энергией 2.6 эВ — с молекулами H'Br (H и H' обозначают просто разные атомы водорода),

Энергия взаимодействия задавалась потенциальной поверхностью Лондона–Эйринга–Поляни–Сато, дополняемой электростатическими и неэлектростатическими потенциалами взаимодействия адатомов с поверхностью и друг с другом.

Исследованы вероятности протекания реакций по каналам (15), найдены распределения атомов H' по энергиям и углам, определены зависимости этих величин от степени покрытия поверхности и температуры. Уменьшение температуры увеличивает вероятность реакции при низких покрытиях и уменьшает при высоких ($\theta > 0.5$). Этот эффект связывается с образованием клеточной структуры адсорбента.

Обсуждение. В рассмотренных выше и многочисленных аналогичных работах изучались как результаты динамического процесса, так и сама динамика процесса. Нет оснований сомневаться в разумности такого подхода для определения равновесных свойств — энергий, конфигураций, структур и т.п. Динамика процесса также имеет физический смысл, если изучаются процессы, протекающие на одной и той же потенциальной поверхности, как, например, (15). Что касается процессов, в которых начальное и конечное состояния системы относятся к разным электронным состояниям и их волновые функции не могут быть получены одна из другой путем адиабатического изменения координат тяжелых частиц, то для них МД есть вычислительный способ определения свойств системы в конечных равновесных состояниях. Соответствие же самого динамического процесса реальной квантовой динамике требует, по крайней мере, тщательного обсуждения. Однако такие вопросы в этих работах даже не затрагиваются.

2. Квантовые адиабатические расчеты

Метод Карра–Паринелло был использован¹⁰⁰ для изучения колебаний атомов водорода, хемосорбированных на поверхности Si(111)-(1 × 1). Фурье-анализ МД-траекторий позволил определить частоты поверхностных фононных мод и обнаружить ангармоническую связь колебаний Si–H с более низкочастотными модами поверхностных фононов. Рассчитанные частоты хорошо согласуются с экспериментальными значениями (кроме одной). Близки к экспериментальным и дисперсионные кривые.

С момента публикации метода Карра–Паринелло значительные усилия исследователей были направлены на сокращение затрат компьютерного времени. Одно направление связано с улучшением численных схем (см., например, работы^{101,102}). В другом подходе ограничивается число частиц, рассматриваемых квантовомеханически, при этом они окружаются классическими атомами, т.е. проводится специальный выбор граничных условий. В качестве примера обсудим работу¹⁰³, где моделировалась адсорбция молекулы ацетилена на поверхности Si(100)-(2 × 1).

Основная ячейка состояла из 360 атомов кремния, расположенных в 10 слоях (рис.9). Первые шесть слоев атомов двигались, подчиняясь уравнениям Ньютона, 7-, 8- и 9-й слои моделировали теплоотвод, а 10-й слой из неподвижных атомов ограничивал ячейку снизу. По осям *x* и *y* накладывались периодические граничные условия. Центральная группа атомов (квантовый кластер) из 35 атомов кремния в первых четырех слоях (заштрихованная область на рис. 9) рассматривалась квантовомеханически, остальные атомы взаимодействовали друг с другом по потенциалу типа СВ (классическое приближение). Особо решался вопрос о взаимодействии «квантовомеханических» атомов с окружающими их «классическими».

Рассматривались две конфигурации квантового кластера. Поверхностный слой в плане для первой конфигурации изображен на рис. 10, *a*, а для второй — на рис. 10, *b*. Крестами отмечены область падения и возможные ориентации молекулы C₂H₂. Первая конфигурация моделировала падение C₂H₂ на димер или внутрь ряда димеров Si, вторая — падение между рядами димеров.

Динамика рассматривалась следующим образом. С помощью одного из полуэмпирических квантовохимических методов находилось основное электронное состояние системы: квантовый кластер из атомов Si + молекула C₂H₂, т.е. системы, состоящей из 35 атомов Si, двух атомов C и двух

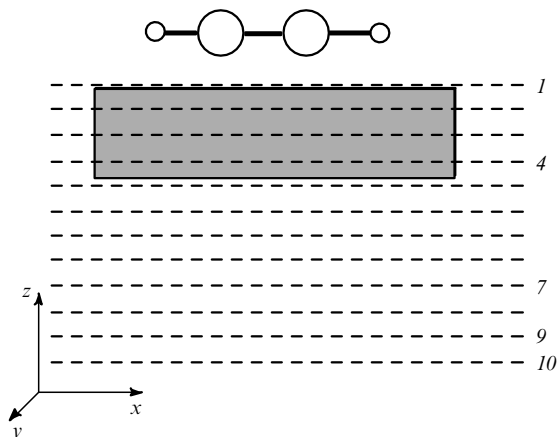


Рис. 9. Схематичное изображение основной ячейки. Заштрихован квантовый кластер. 1–10 — номера слоев

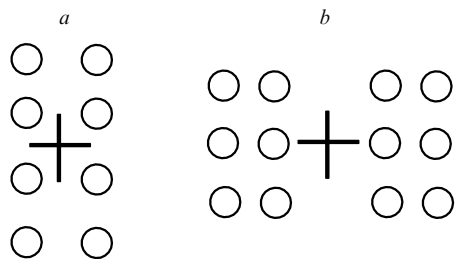


Рис. 10. Поверхностный слой квантового кластера в плане. Падение на ряд димеров (a) и между рядами (b)

атомов Н (фактически вводились еще дополнительные атомы водорода для устранения поверхностных эффектов — «закрытия» свободных валентных связей). Силы, найденные из квантовохимической задачи и из потенциала СВ, затем использовали в уравнениях Ньютона, находились новые положения всех атомов в девяти слоях (см. рис. 9), и процедура повторялась. Таким образом исследовали динамику физической и химической сорбции, находили временные характеристики процесса взаимодействия, определяли энергии связи и геометрию результирующих равновесных конфигураций.

В случае соосного падения молекулы C_2H_2 на димер кремния в геометрии, приведенной на рис. 10, a, наблюдалось образование химических соединений C_2H_2 с поверхностью кремния как с одной связью Si—C σ -типа (рис. 11, a), так и с двумя (рис. 11, b). В случае конфигурации, изображенной на рис. 11, b связь Si—Si в димере разрывалась. Затем эта связь могла восстановиться без разрыва связи Si—C, однако такая конфигурация (рис. 11, c) оказывалась неустойчивой. После нескольких переходов от конфигурации 11, b к 11, c и обратно с интервалами 100–400 фс устанавливалась равновесная конфигурация 11, b.

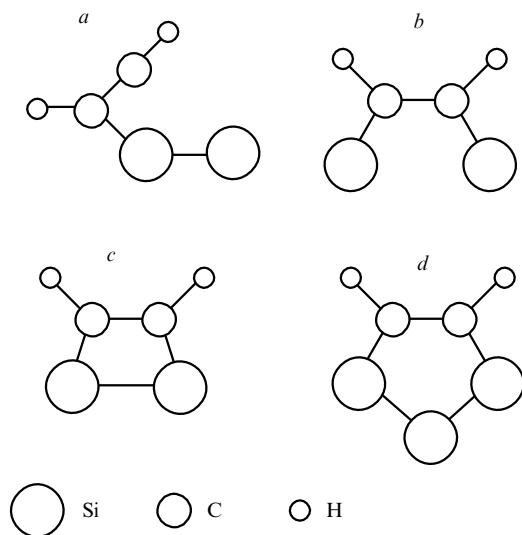


Рис. 11. Схемы, поясняющие образование химических соединений C_2H_2 с поверхностью Si. a — образование одной связи с димером Si—Si, b — образование двух связей с разрывом связи Si—Si димера, c — образование двух связей без разрыва связи Si—Si димера, d — образование мостикового соединения

Результат падения C_2H_2 сильно зависел от места падения. При падении между соседними димерами одного и того же ряда, когда оси димера и C_2H_2 взаимно перпендикулярны (см. рис. 10, a) может образоваться мостиковая конфигурация 11, d. При падении C_2H_2 между соседними рядами димеров (рис. 10, b) мостиковых конфигураций не обнаружено. Наблюдалась только физическая сорбция, причем ось молекулы C_2H_2 располагалась почти параллельно поверхности кремния. В случае миграции C_2H_2 на ряд димеров происходило образование конфигураций, уже рассматривавшихся на рис. 11, a и 11, b. Не менее сильной была зависимость исхода падения от ориентации оси молекулы C_2H_2 относительно оси димеров. При непараллельном расположении происходило отражение молекул ацетилена.

Критические соображения, высказанные в предыдущем подразделе, сохраняют свою силу и в этом случае. Действительно, сами авторы¹⁰³ приводят график, аналогичный изображенному на рис. 1. Физическая и химическая сорбции описываются разными потенциальными кривыми 2 и 1, соответствующими разным электронным состояниям. Фактически расчеты¹⁰³ проводятся для кривой 3, объединяющей оба локальных минимума. Таким образом, динамика перехода от физической к химической сорбции в рамках подхода¹⁰³ описывается с помощью уравнений Ньютона для единой потенциальной поверхности. На самом же деле этот переход является электронным и должен описываться нестационарным уравнением Шредингера. Заметим, что из рис. 11 видно, что возможен целый ряд состояний хемосорбции, т.е. кривых типа 2 на рис. 1 в этом случае должно быть несколько.

Однако эти вопросы в работе¹⁰³ даже не упоминаются. Таким образом, временные характеристики, полученные в работе¹⁰³, могут не соответствовать реальности. Равновесные же характеристики конечного состояния не вызывают таких сомнений — постановка задачи для их получения корректная, погрешность может быть обусловлена только приближенностью вычислительной процедуры или $\Phi(R)$.

VII. Неадиабатическое квантовое молекулярное моделирование

Разделы II–VI привели к парадоксальному выводу: как классический, так и квантовый ММД могут оказаться неадекватными именно в тех применениях, для которых они, вообще говоря, и предназначались — для расчета динамики переходов между различными состояниями. Для таких расчетов необходимо решение нестационарного уравнения Шредингера. Численные методы интегрирования этого уравнения являются объектом интенсивного исследования (см., например, работы^{5, 104–110} и содержащиеся там ссылки). Сами по себе эти методы не имеют отношения к ММД, основанному на вычислении траекторий, хотя они могут объединяться с ним для решения квантовых задач, как будет показано ниже.

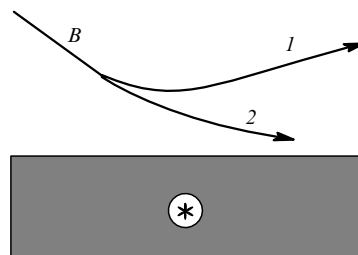


Рис. 12. Схема, поясняющая расщепление траектории при электронных переходах. Звездочка означает возбуждение поверхности

Молекулярная динамика с электронными переходами. Этому вопросу посвящен ряд работ, связанных с именем Тулли.^{5, 104–106} Идею метода поясним на схематичном примере (рис. 12). Пусть при адиабатическом движении частица отражается по траектории 1. Если же частица произведет возбуждение поверхности твердого тела, то она потеряет часть энергии, произойдет неадиабатический электронный переход, и ее траектория (кривая 2) станет иной, в частности, может произойти прилипание.

Из сказанного ясно, что ветвление траекторий является отличительной чертой МД с электронными переходами, уже обсуждавшейся ранее в разделе III (рисунку 12 соответствует потенциальная картина на рис. 1, б). Никаких прыжков в пространстве при этом не происходит, понятие траектории сохраняется, она остается плавной, однако в точке В траектория уже не удовлетворяет уравнениям Ньютона. Поскольку электронный переход является вероятностным процессом, то необходимо генерировать семейство траекторий с одними и теми же начальными условиями. При этом будет смоделирована частота появления точек В и их пространственное распределение.

В общем случае задача включает нестационарное уравнение Шредингера для квантовой частицы или подсистемы частиц, переходы между различными адиабатическими потенциальными поверхностями и уравнения Ньютона для тяжелых частиц. Уравнение Шредингера приближенно может быть сведено к обыкновенным дифференциальным уравнениям для коэффициентов разложения волновой функции по стационарным состояниям, причем эти коэффициенты в данном случае зависят от времени. Уравнение Ньютона включает реакцию тяжелых частиц на электронные переходы в квантовой подсистеме.

Ввиду сложности такой задачи пока найдены решения лишь для некоторых частных случаев. Так, в работе⁵ рассмотрены одномерные двухуровневые методические примеры. В работах^{104, 105} получен ряд результатов для сольватированного электрона. Дальнейшему развитию метода и методическому двухуровневому примеру посвящена работа¹⁰⁶.

Для иллюстрации роли неадиабатических эффектов в работе⁴ проведено МД-моделирование падения атомов кремния на кремниевую подложку при одной и той же энергии (12.5 эВ) для двух потенциалов взаимодействия налетающего атома с атомами поверхности: потенциал типа СВ описывал адиабатический случай, а потенциал Зиглера–Бирсака–Литмарка описывал случай полного разрыва Si–Si-связей. Результаты оказались сильно различными: так, глубина проникновения атомов Si в поверхностный слой в первом случае составила 2.8 Å, а во втором — 10.5 Å.

Туннелирование. Было отмечено⁵, что этот процесс можно исследовать отдельно от электронных переходов, так как вероятность последних, согласно критерию Мессе, растет с ростом скорости и не зависит от массы частиц, а роль туннелирования возрастает с уменьшением скорости и уменьшением массы. Объектом исследования являлась диссоциация молекул водорода на поверхности.

В работе¹⁰⁷ рассматривалась диссоциация H₂ на меди. Ввиду недостаточных компьютерных возможностей квантовые расчеты ограничивались случаем двумерной потенциальной поверхности. Хотя влияние квантовых эффектов на коэффициент прилипания и отмечалось, удовлетворительное согласие с экспериментом достигалось лишь при переходе к шестимерному описанию потенциальной поверхности в рамках квазиклассической молекулярной динамики.

Для численного интегрирования временного уравнения Шредингера использовался метод сеток.¹⁰⁷ В этом случае время расчета пропорционально N_g^D , где N_g — число точек в сетке, D — размерность (число степеней свободы). В работе¹⁰⁸ решалась нестационарная задача с помощью мно-

гоконфигурационного приближения Хартри с естественным выбором одночастичных состояний. Время расчета оказалось пропорциональным $N_g^{D/2}$. Однако в качестве примера рассматривалась только двумерная модель диссоциации H₂ на поверхности обобщенного переходного металла.

В работе¹⁰⁹ предложен приближенный подход, который позволил смоделировать диссоциацию молекулы водорода при ее падении на поверхность Cu(110). Поверхность взаимодействия для системы H₂–Cu(110) была шестимерной. Эта поверхность найдена методом внедренного атома и для H₂ приведена в соответствие с LEPS-поверхностью. Вероятность прилипания (α) и активационный барьер (ΔF) для свободной энергии находились в приближении квантовой теории переходного состояния (ТПС)

$$\alpha = \exp(-\beta \Delta F), \quad (16)$$

$$\Delta F = - \int_s f ds, \quad (17)$$

где s — траектория молекулы водорода, f — средняя сила, действующая на эту молекулу с учетом квантового расплывания. Основными приближениями ТПС являются следующие: 1) необходимо выполнение неравенства $\alpha \ll 1$, чтобы было справедливо выражение (17); 2) в фазовом пространстве взаимодействия H₂–Cu(110) должно существовать узкое место, которое позволило бы четко определить гиперповерхность, разделяющую область исходного состояния (молекула H₂) от области продуктов реакции (атомы H + H) и 3) (главное приближение) если траектория s молекулы H₂ пересекает разделительную гиперповерхность, определенную предыдущим допущением, то диссоциация H₂ считается состоявшейся. Таким образом, интегрирование в формуле (17) проводится от состояния, когда взаимодействием H₂–Cu можно пренебречь, до пересечения разделительной гиперповерхности.

Для вычисления ΔF по формуле (17) предлагается следующая приближенная процедура.¹⁰⁹ Находится путь минимальной энергии, который плавно и непрерывно переводит систему из исходного в конечное состояние. Это проводится оригинальным методом, разработанным авторами,¹⁰⁹ таким образом получают траекторию s . Вдоль такой траектории последовательно определяют пятимерные гиперповерхности, перпендикулярные s . Для каждой из них находят значения средней силы f , действующей на молекулу H₂ при ее нахождении в этой гиперповерхности. Вычисления повторяют до тех пор, пока не достигнут гиперповерхности, для которой $f = 0$. После этого находят интеграл (17), а затем и значение α .

Все квантовые эффекты содержатся в силе f . Для ее определения привлекается формализм интегралов по траекториям, уже использовавшийся ранее в молекулярном моделировании.^{12, 111} Применяется предложенное Фейнманом представление статистической суммы в виде винеровского интеграла по «траекториям»[†]. Его конечномерная аппроксимация имеет тот же вид, что и классическая статистическая сумма циклической системы связанных одинаковых гармонических осцилляторов с упругой постоянной, определяемой массой частицы, температурой, постоянной $\hbar$ и числом разбений циклической «траектории». «Траектория» характеризует квантовое расплывание атома H, и для каждого атома H она своя.

Таким образом, для нахождения квантового расплывания и среднего значения f можно провести классическое МД-моделирование движения циклической цепочки связанных

[†]Эта «траектория» лежит в обсуждавшейся выше пятимерной поверхности, и ее не надо путать с траекторией s . Для этого используем кавычки.

осцилляторов для каждого атома. При этом центр тяжести обеих цепочек принудительно удерживается на выбранной гиперповерхности. Классический предел моделирования соответствует стягиванию цепочки в точку на траектории s . Дополнительно к атомам водорода такое моделирование проводилось для восьми атомов меди, ближайших к молекуле H_2 . Цепочки состояли из 50 звеньев.

Результаты расчетов показали, что квантовые эффекты начинают сказываться при температуре ниже 600 К, когда проявляется делокализация атомов водорода, приводящая к падению эффективной энергии активации $E_a = \partial(\beta \Delta F)/\partial\beta$ от 0.70 до 0.45 эВ. Эти значения не противоречат имеющимся экспериментальным данным. Однако абсолютная величина $\beta \Delta F$ оказалась несколько завышенной. Это дало заниженное значение коэффициента прилипания ($\alpha = 1 \cdot 10^{-7}$) по сравнению с измеренным ($\alpha = 4 \cdot 10^{-6}$) при 600 К. Разница отнесена авторами¹⁰⁹ за счет неточного выбора модельной потенциальной поверхности $H_2 - Cu$.

Расчеты с замороженными колебательными и вращательными степенями свободы показали, что возбуждение этих степеней свободы не играет заметной роли. Основным квантовым эффектом является делокализация; 30%-ное снижения активационной энергии в квантовой области авторы¹⁰⁹ относят за счет туннелирования атомов водорода.

Новые численные подходы к решению нестационарного уравнения Шредингера рассматриваются в работе¹¹⁰.

Траекторные подходы. Из предыдущих разделов видно, что для квантовых нестационарных задач постоянно ведется поиск новых методов молекулярного моделирования. Часто эти методы дополняются ММД.

Вместе с тем имеются попытки построить методы численного решения временной квантовой задачи, родственные классическому МД, основанные на траекторной интерпретации квантовой механики. Перспективным представляется подход, предложенный в работах^{112,113}, где для описания квантового ансамбля вместо нестационарного уравнения Шредингера получено стохастическое обыкновенное дифференциальное уравнение в комплексном пространстве. При этом численно гораздо проще реализовать как раз нестационарный процесс, чем отыскивать стационарные состояния.

В работе¹¹⁴ предложен новый вариант квантового молекулярного моделирования временных квантовых процессов, в котором используется вигнеровская формулировка квантовой механики. Для решения уравнения Вигнера – Лиувилля применено сочетание классического ММД и метода Монте-Карло, аналогичного методу Монте-Карло, развитому в статистической термодинамике.¹² Проведены методические расчеты движения электрона в одно-, двух- и трехмерной потенциальной яме с барьером и без него. Рассчитаны временные зависимости квантово-механических средних для координаты, импульса, их дисперсий и энергии. Тестовые расчеты для низкоэнергетической частицы на дне ямы дали результаты, хорошо согласующиеся с аналитическим решением в гармоническом приближении. С помощью расчета следа оператора автокорреляционной функции импульса найдена скорость туннелирования через барьер.

VIII. От динамического моделирования к вероятностному

Динамические методы, рассмотренные в предыдущих разделах, оказались мощным и гибким инструментом исследования разнообразных элементарных процессов на поверхности. Однако в применении этих методов к задачам химической модификации поверхности возникает ряд трудностей. Самыми очевидными являются ограничения по быстродействию и памяти компьютеров.

Ресурсные ограничения динамических методов. Технологически важные масштабы процессов модификации поверхности составляют по времени $\tau \sim 1$ мкс и по пространству

$l \sim 1 \div 10$ мк. Современные компьютеры допускают классическое МД-моделирование на временах $\tau < 1$ нс и пространственных масштабах $l < 100$ Å. Для квантового динамического моделирования эти величины еще меньше. При этом используются предельные возможности существующих компьютеров. Ясно, что возможности моделирования на порядки величин отстают от потребностей.

Отметим, что имеющиеся попытки моделировать, например, процесс осаждения используют нереально малые промежутки времени между актами падения частиц на поверхность.⁴ С одной стороны, это приводит к тому, что линейная скорость роста поверхности оказывается порядка скорости звука. С другой — сокращение интервала между элементарными актами искажает состояние поверхности, в котором она участвует в следующем элементарном акте.

Оптимисты могут считать, что это — временные трудности современного этапа развития вычислительной техники. Так это или нет, но существуют более серьезные ограничения, которые делают задачу расширения масштабов чисто динамического моделирования химической модификации поверхности бессмысленной.

Принципиальные ограничения динамических методов. При химической модификации поверхности важную, если не основную, роль играют химические реакции с электронными переходами. С помощью классической и адиабатической квантовой МД, как было показано в предыдущих разделах, такие процессы смоделировать нельзя.

Для исследования подобных задач (электронные переходы, туннелирование и т.д., см. разделы VI и VII) развиваются квантовомеханические подходы, основанные на решении нестационарного уравнения Шредингера. Эти методы предъявляют еще более жесткие требования к ресурсам компьютеров, особенно при исследовании поверхности[†]. Однако это обстоятельство не является самым важным. Главное — появление при таком моделировании нового качественного элемента. Именно, в процессе расчета возникает необходимость выбора между взаимоисключающими возможностями («расщепление» траектории). В случае поверхности это, например, варианты поведения частицы (адатома) после ее физической адсорбции. Адаом может изменить свое местоположение, оставшись физически адсорбированной частицей, могут образоваться химические связи адатома с атомами поверхности, что сопровождается электронными переходами, и, наконец, возможны квантовая диффузия, термодесорбция и др.

Таким образом, при молекулярном моделировании с помощью нестационарного уравнения Шредингера детерминированность процесса неизбежно нарушается, поскольку в точках расщепления выбор варианта носит вероятностный характер. Это не связано с численными схемами решения, а обусловлено физическим смыслом самой квантовой механики. Действительно, для определения состояния квантовой системы нужно произвести измерение (редукцию волнового пакета), т.е. перейти от амплитуды вероятности (волновая функция) к плотности вероятности (квадрат модуля волновой функции). В серии измерений результат будет распределен в соответствии с этой вероятностью. Такая серия «измерений» фактически и проводится при квантовом моделировании.

Отметим, что и классический ММД не является на самом деле чисто динамическим.^{7–9} Вследствие неустойчивости уравнений движения системы многих частиц и погрешностей численного интегрирования, играющих роль возмущений,

[†]В этом случае, кроме микроскопических квантовых взаимодействий, охватывающих несколько частиц, существенны «макроскопические» взаимодействия, не локализованные в пространстве. Примером может служить реконструкция большого участка поверхности, вызванная падением и адсорбцией одного атома.

траектория ММД экспоненциально уходит от ньютоновской траектории при тех же начальных условиях, оставаясь близкой к последней лишь на относительно небольших временах. При этом на больших временах расчета МД-траектория переходит с одних отрезков ньютоновской траектории на другие, «динамически далекие». Переходы эти носят вероятностный характер, поскольку системы многих частиц являются перемешивающими.

В природе фазовые траектории молекулярных систем, которые можно считать классическими, также постоянно возмущаются (например, из-за открытости любой системы). Поэтому движение таких систем также носит стохастический характер.^{10, 11}

Из сказанного ясно, что необходимость привлечения вероятностных методов при молекулярном моделировании предопределена самой физикой задачи. Попытки же остаться в рамках «чистой» динамики, особенно при расчетах для больших временных масштабов, не просто нецелесообразны, а, по существу, бессмысленны.

Вероятностные методы. Поскольку вероятностное моделирование неизбежно на ключевых этапах решения задачи, целесообразно вообще исключить из рассмотрения длительные информационно-пустые участки динамической фазовой траектории. Это возможно, когда временные интервалы между последовательными падениями частиц на поверхность значительно больше времени перехода системы к новому стационарному состоянию (суммарное время химических реакций, реконструкции, диссипации избыточной кинетической энергии и т.д.). Динамические методы сохраняются для расчета вероятностей элементарных процессов (прилипание, химические реакции, реконструкционные смещения и т.д.). Зная возможные состояния системы, а также вероятности переходов между ними, кинетику этих переходов можно рассчитать методом Монте-Карло.

Такой подход, в принципе, дает возможность на порядки сократить время расчета, во-первых, за счет ускорения «тиражирования» элементарных актов и, во-вторых, за счет того, что требуемые вероятности в идеале должны определяться «раз и навсегда». Однако многообразие индивидуальных геометрий поверхности (ступеньки, группы атомов, вакансии и т.д.) чрезвычайно велико. Предугадать все состояния системы в процессе ее эволюции и заранее рассчитать для них вероятности переходов практически невозможно. Поэтому необходимо дополнительно иметь простой и в то же время приемлемо точный метод определения электронной структуры текущих состояний системы и, соответственно, вероятностей переходов. Метод должен быть применим в процессе самого вероятностного моделирования. Принципы разработки такого метода на основе представлений квантовой химии описаны в последующих разделах.

Потеря информации о динамике некоторых переходов для описания эволюции химической модификации поверхности несущественна, если скорость модификации определяется темпом поступления реагента на поверхность. Знание времен отдельных переходов важно для выяснения того, в каких случаях это действительно так.

Таким образом, можно дать схему алгоритма, моделирующего реальное формообразование для достаточно больших образцов кристалла. Этот алгоритм должен содержать следующие элементы: 1) фрагменты динамического описания; 2) определение стационарных состояний и вероятностей переходов между ними; 3) моделирование вероятностных процессов этих переходов (метод Монте-Карло). Такой метод моделирования представляет собой комбинацию методов МД, квантовой химии и МК.

Ранее динамические и вероятностные методы противопоставлялись в попытках выяснить, какой из них эффективнее.⁴ На самом деле, они взаимно дополнительные, и их совместное использование усиливает сильные и устраняет некоторые слабые стороны каждого метода.

IX. Простейшие вероятностные модели. Ячеечные автоматы

1. Дискретное моделирование. Морфология поверхности

Кристалл задается в рамках решеточной модели, причем часть узлов кристаллической решетки, расположенных за границей кристалла, считается пустой. В простейших моделях кристаллические решетки рассматриваются в крайне упрощенном варианте (часто с меньшей размерностью).

Определяется совокупность возможных исходов элементарного процесса. Место элементарного акта на поверхности выбирается случайным образом. В этой точке с помощью *a priori* заданных вероятностей разыгрывается исход процесса, кристалл подготавливается для следующего шага и т.д. В какой-либо форме эта процедура реализуется во всех рассматриваемых в этом разделе простейших моделях химической модификации кристаллической поверхности. Иногда такой способ моделирования называют ячейными (клеточными, решеточными) автоматами.^{115, 116}

Это направление можно назвать морфологическим, поскольку исследование модификации ограничивается «геометрическим» моделированием морфологии и используются лишь феноменологические представления о процессах на поверхности. Однако в нем были сформулированы основные понятия и представления — язык, на котором можно говорить о форме поверхности кристалла.

Среди работ этого направления назовем простейшие модели хаотического осаждения.^{117–119} Поверхность характеризовалась такими понятиями, как «грубость» (шероховатость, толщина). Найдено, что дисперсия высоты формирующейся поверхности (мера ее шероховатости) пропорциональна квадратному корню высоты осажденного слоя.

В качестве более сложных можно упомянуть модели баллистического осаждения,^{120–122} описывающие появление выступов, дырок, теней. Появляется степенная зависимость толщины поверхности не только от высоты осажденного слоя, но и от линейных размеров подложки. Оказывается возможным^{121–123} статистическое моделирование различных образований с размерностью 1 или 2 — струн, террас и т.п.

Разработка дискретных моделей практически исчерпывается работами^{124–126} — с появлением новой информации о поверхности начинается переход к рассмотрению конкретных химических свойств. Характерна работа¹²⁷, в которой кинетика роста моделируется исходя из локальных свойств изменяемой поверхности. Такие свойства, в частности, отличия энергий поверхностных и объемных атомов, рассчитываются в работе¹²⁸ в форме тензора напряжений. Дальнейшее развитие должно идти по пути моделирования химических связей.

Простейшие модели дают возможность представить, каким образом изменяется форма кристалла, какие характеристики достаточно полно ее описывают и в то же время доступны для исследования. Вместе с тем возможности такого моделирования весьма ограничены. Во-первых, не учитывается зависимость вероятностей элементарных процессов в какой-либо точке от ее локального окружения. Во-вторых, набор элементарных процессов, задаваемый *a priori*, не исчерпывает истинного разнообразия реальных процессов.

2. Континуальное моделирование

В этом подходе форма поверхности рассматривается как непрерывная функция пространственных координат и времени $H(r, t)$. Очень важными оказываются процессы установления равновесия. Существуют два предельных случая. В

термодинамическом пределе процесс модификации поверхности происходит бесконечно медленно, так что термодинамическое равновесие успевает установиться после каждого акта модификации. В этом пределе $H(r, t)$ представляет собой либо плоскую поверхность, либо систему выступов и впадин вдоль термодинамически устойчивых кристаллографических граней. Другой предел — кинетический, в этом случае модифицирующие частицы выпадают столь часто, что процессы переноса вещества вдоль поверхности не успевают происходить между последовательными столкновениями.

Реальный процесс всегда промежуточный, т.е. скорость выпадения модифицирующих частиц конечна, и стремление формы поверхности к термодинамически равновесной искажается кинетическими процессами.

Уравнение поверхности $H(r, t)$ в простейшей форме имеет вид

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} = \eta(r, t) + \hat{A}\{H(r, t)\}, \quad (18)$$

где $\eta(r, t)$ — случайный источник, описывающий изменение шероховатости поверхности в процессе осаждения или травления из-за дискретности элементарных актов. Оператор $\hat{A}$ описывает влияние сглаживающих или иных формообразующих факторов типа пространственной или поверхностной диффузии. Конкуренция между процессами образования локально шероховатой поверхности и формирования более пологого рельефа является главной причиной разнообразия форм поверхностей.^{129–130}

При самых общих предположениях относительно вида второго слагаемого уравнения (18) можно исследовать степень шероховатости модифицирующейся поверхности, определяя $w_L^2(t) = (H - \bar{H})^2$. Эта величина обнаруживает различное скейлинговое (масштабное) поведение в зависимости от того, на каких пространственных размерах L проводится усреднение.^{130–132} При малых L эта величина практически не зависит от времени и определяется только значением L , а при больших L перестает зависеть от длины усреднения и зависит только от времени наблюдения:

$$w_L(t) \sim \begin{cases} L^\alpha, & L \ll L_c \\ t^\beta, & L \gg L_c \end{cases} \quad (19)$$

Граница между режимами L_c зависит от времени $L_c \sim t^{1/\alpha}$ (см.¹³⁰).

В термодинамическом и кинетическом пределах показатель α должен обратиться в нуль (величина w_L в предельных случаях не должна зависеть от пространственного размера усреднения). При установлении термодинамического равновесия должен обращаться в нуль и показатель β (причины, порождающие зависимость от времени в этом случае отсутствуют). В кинетическом пределе функция $H(t)$ должна подчиняться стандартному распределению Пуассона, и, соответственно, $\beta = 1/2$.

Можно ожидать, что для конкретных моделей модификации поверхности показатель α при переходе от термодинамического случая к кинетическому меняется немонотонно и где-то достигает неотрицательного максимума. Величина β , напротив, по-видимому, изменяется монотонно — в кинетическом пределе зависимость от времени максимальна, поэтому реальное значение β находится в интервале $0 < \beta < 1/2$.

Константы α и β можно определить для различных непрерывных моделей с разным конкретным видом оператора $\hat{A}$. Их можно получить также при машинном моделировании для различных дискретных моделей и в экспериментах по осаждению и травлению кристаллических поверхностей. Скейлинговые показатели дают информацию о том, насколько реальные режимы модификации близки к термодинамическому или кинетическому пределам. Они позволяют сопоставить непрерывные и дискретные модели модификации поверхности, а также выяснить, сколь хорошо

те или иные модели описывают реальные эксперименты по осаждению и травлению.

Х. Квантовое описание химической связи на поверхности

Элементарные представления. Напомним простейшую химическую систему — два водородоподобных атома. В базисе атомных волновых функций диагональные элементы гамильтониана совпадают с энергиями электронных состояний в отдельных атомах E_1 и E_2 , а недиагональные представляют собой амплитуду вероятности перехода электрона с одного атома на другой (v). Стационарными состояниями системы из двух атомов оказываются связывающее и разрыхляющее (антисвязывающее) состояния с энергиями

$$E_{a,b} = \varepsilon \pm (\delta^2 + v^2)^{1/2}, \quad (20)$$

$$\varepsilon = \frac{E_1 + E_2}{2}, \quad \delta = \frac{E_1 - E_2}{2}.$$

Для основных состояний одинаковых атомов $E_1 = E_2$, $E_{a,b} = \varepsilon \pm v$.

При рассмотрении химического взаимодействия твердого тела с атомом (молекулой) в качестве одного электронного состояния в выражении (20) остается состояние атома (молекулы), а вместо другого выбирается набор электронных состояний твердого тела. Основную роль играют верхние заполненные электронные состояния (состояния вблизи уровня Ферми). Формула (20) отражает упрощенную ситуацию, когда каждый из химических реагентов имеет по одному электронному состоянию, готовому к соединению. В общем случае таких (валентных) состояний будет несколько, соответственно обобщается и выражение (20).[†]

Атомы, которые могут модифицировать поверхность, контактируют только с поверхностью кристалла, поэтому в качестве электронных состояний в (20) должны рассматриваться поверхностные электронные состояния, а не объемные.

Поверхность кристалла реконструируется, т.е. приобретает более низкую симметрию по сравнению со случаем, когда атомы на поверхности оставались бы в узлах решетки. Спонтанное понижение симметрии поверхности кристалла представляет собой переход типа Яна–Теллера, при котором изменяются координаты поверхностных атомов и положения электронных поверхностных состояний. При этом энергии занятых и пустых поверхностных состояний, как правило, раздвигаются.

Примеры рассмотрения химических связей. В работе¹²⁸ поверхностные состояния адатомов находятся простейшим образом — по числу оборванных связей, т.е. без учета реконструкции. Предлагается феноменологически описывать отличия взаимодействий поверхностных атомов от атомов в объеме с помощью тензора напряжений. В работе¹³³ дан обзор электронных и атомных структур полупроводниковых поверхностей с низкими индексами ([100], [111], [110]). Заключение о том, что реконструкция ковалентных поверхностей вызывается в основном тенденцией к увеличению порядка связей поверхностных атомов, хорошо согласуется с возможностью описывать поверхностно-объемные отличия с помощью тензора напряжений.¹²⁸

Освоены и существенно более подробные методы описания хемосорбции на полупроводниковых поверхностях^{134, 135}. Метод молекулярных орбиталей позволил рассчитать положения атомов кислорода на поверхности кремния. Получено количественное согласие рассчитанной

[†]В дальнейшем при ссылках на выражение (20) подразумевается это обобщение.

частоты колебаний атомов кислорода с экспериментальным значением.¹³⁴ В работе¹³⁵ описаны три стадии окисления кремния: хемосорбция молекул кислорода, диссоциация молекулярного кислорода и диффузия атомарного кислорода из мостикового адсорбционного слоя вглубь кристалла с образованием пленки SiO₂. Однако прогресс в понимании процесса был достигнут ценой потери гибкости и универсальности описания. Трехступенчатое представление химической реакции препятствует включению этой стадии расчета в алгоритм моделирования химической модификации типа ячеечного автомата. Действительно, каждая из стадий процесса требует переработки большого количества информации и существенно зависит от состава и состояния окрестности модифицируемого участка.

В работе¹³⁶ рассчитаны энергии поверхностных состояний для реконструированной поверхности Si(111)-(2×1). Получены зависимости энергий от величины реконструкционных смещений. Работа¹³⁷ может служить примером расчета поверхностных состояний, локализованных на ступеньке. Их структура связана с конфигурацией атомов на краю ступеньки, которая оказывается зигзагообразной цепочкой димеров.

Подобный подход оказался продуктивным при изучении взаимодействия ионных пучков с поверхностью твердого тела,^{139–141} причем считалось, что структура электронных состояний соответствует объемным состояниям. Особенности рассеяния проявляются в случаях, когда энергии электронных состояний налетающего иона и кристалла совпадают. Обмен электроном носит резонансный характер. Даже если при этом химические реакции не происходят, особенности рассеяния оказываются высокоэнергетическими отголосками таких реакций.

Отметим, что используемая в работах^{139–141} схема объемных электронных состояний кристалла уместна только при рассмотрении взаимодействия с высокоэнергетическими частицами (сотни эВ). В этом случае энергия взаимодействия настолько высока, что тонкости электронного строения кристалла не важны — главным является положение уровня Ферми. При более низких энергиях особенности возникали бы при совпадении уровней атомной частицы со свободными и заполненными поверхностными состояниями, ближайшими к уровню Ферми. При наличии достаточно избирательной диагностики, позволяющей разрешать эти особенности, их анализ мог бы стать перспективным инструментом исследования электронных состояний реконструированной поверхности.

Подход к описанию химических свойств твердых тел, основанный на рассмотрении поверхностных состояний, реконструкции и т.д., использовался для качественных рассуждений.¹³⁸ Было достигнуто единство понимания многих химических процессов на поверхности твердых тел.

Обсуждавшиеся работы[†] внесли прогресс в описание отдельных химических связей в объеме и на поверхности твердого тела, но они не могут быть положены в основу универсального моделирования. Для такого моделирования требуется найти стандартный подход к расчету энергий поверхностных состояний и матричных элементов в выражении (20).^{142, 143}

[†] Укажем также на обзоры: Г.М.Жидомиров, А.А.Багатурьянц, И.А.Абронин. *Прикладная квантовая химия*. Химия, Москва, 1979; Н.П.Гамбарян, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **58**, 1945 (1989); И.Д.Михейкин, И.А.Абронин, И.К.Воронцова. В кн. *Материалы VI междунар. школы-симпозиума по химической физике*. МАТИ, Москва, 1994. С.174

XI. Метод обобщенной периодической системы элементов

1. Массивные кристаллы

Метод был предложен Харрисоном¹⁴ в форме, универсальной для определенных групп элементов Периодической системы. Поэтому метод (точнее, совокупность параметров, используемых в нем) назван обобщенной периодической системой элементов (ОПСЭ). Для элементов, образующих ковалентные тетраэдрические кристаллы, такими параметрами являются d — постоянная решетки, ε_s и ε_p — энергии s - и p -электронов в основной конфигурации атома, k_F — фермиевский импульс. Для построения псевдопотенциала, описывающего взаимодействие валентных электронов с электронами остова, используется также радиус некулоновской части взаимодействия r_c .

Суть метода поясняет рис. 13. Для определенности значения параметров электронных состояний соответствуют кремнию. На первом этапе проводится гибридизация валентных s - и p -состояний, т.е. переход к новым ортонормированным функциям. Они не являются собственными функциями гамильтониана, но обладают удобной для описания алмазоподобных кристаллов симметрией. Эти состояния имеют одинаковую среднюю энергию

$$\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_s + 3\varepsilon_p}{4}.$$

Во втором приближении учитывается перекрытие sp^3 -гибридизованных орбиталей в направлении только ближайших соседей (именно они участвуют в образовании химической связи). Метод ОПСЭ предлагает для интегралов перекрытия удобные универсальные формулы. Например, для интеграла перекрытия V_c^h (энергия ковалентной связи по гибридизованным орбиталам)¹⁴ используется выражение

$$V_c^h = \frac{-V_{ss\sigma} + 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} + 3V_{pp\sigma}}{4},$$

где индексы $ij\alpha$ определяют атомные (латинские буквы) и молекулярные (греческие) квантовые числа. Зависимость интегралов перекрытия от расстояния d дается оценкой

$$V_{ij\alpha} \cong \eta_{ij\alpha} \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (21)$$

где m — масса частицы. Коэффициенты $\eta_{ij\alpha}$ для $i, j = s, p, d$ и $\alpha = \sigma, \pi$ приводятся в работе¹⁴. Для энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей получаем

$$\varepsilon_{a,b} = \varepsilon^h \pm V_c^h. \quad (22)$$

Для ковалентных кристаллов, образованных разными атомами, например AsGa, ZnS, вводится второй межатом-

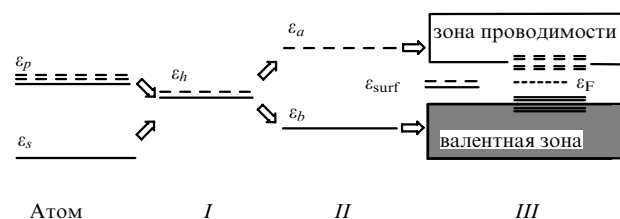


Рис. 13. Этапы построения электронных состояний кристалла кремния с помощью ОПСЭ. Сплошные линии — занятые состояния, пунктир — свободные. Поверхностные состояния ε_{surf} приведены для пояснения рис. 14

ный матричный элемент V_i^h (энергия ионной связи по гибридованным орбиталам). Его определяют как полуразность энергий гибридованных состояний на различных атомах

$$V_i^h = \frac{\varepsilon_h^A - \varepsilon_h^B}{2}.$$

Энергии связывающих и разрыхляющих состояний даются выражением

$$\varepsilon_{a,b} = \frac{\varepsilon_h^A - \varepsilon_h^B}{2} \pm \alpha(d, \varepsilon_s, \varepsilon_p), \quad (23)$$

где

$$\alpha(d, \varepsilon_s, \varepsilon_p) = [(V_c^h)^2 + (V_i^h)^2]^{1/2}.$$

В третьем приближении (см. рис. 13) проводится учет перекрытия полученных орбиталей в направлении векторов трансляции.¹⁴ Это дает возможность найти расщепление этих уровней в валентную зону и зону проводимости, определить структуру подзон и получить зависимость энергий от значений квазиимпульсов k .

Четвертое приближение не вполне однозначно. В наиболее удачном варианте главная поправка — матричный элемент, описывающий взаимодействие валентных электронов с электронами остова. Для простых металлов такая поправка дается псевдопотенциалом, который рассматривается как возмущение. В случае ковалентных кристаллов взаимодействие валентных электронов с электронами остова малой величиной считать нельзя. В этом случае волновые функции определяются максимальной фурье-компонентой такого псевдопотенциала с волновым вектором вдоль направления [111]. Только в четвертом приближении появляется дополнительная зависимость от k_F и r_c .

Несколько иные наборы параметров и другие процедуры построения электронных состояний и описания химических свойств предлагаются для других групп элементов — галогенов, простых металлов, металлов с незаполненной d - или f -оболочкой.¹⁴ Таким образом, ОПСЭ позволяет выделить общие черты в описании определенных групп веществ и сформулировать для каждой из них процедуру, аналогичную изложенной выше для ковалентных кристаллов. Многие вычислительные процедуры для различных групп элементов оказываются сходными — ЛКАО для построения валентных зон, приближение почти свободных электронов для зон проводимости, описание взаимодействия валентных электронов с электронами остова с помощью псевдопотенциала.

2. Поверхность

а. Поверхностные электронные состояния

На рис. 14 изображена область, соответствующая запрещенной зоне III на рис. 13. Поверхностные уровни энергии образуются в этой области. Исходным представлением о поверхностном состоянии может быть представление об оборванной связи, возникающей при удалении части атомов

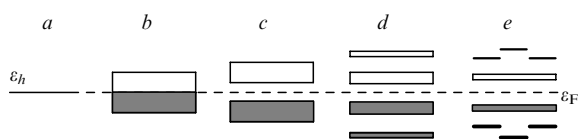


Рис. 14. Энергетические диаграммы поверхностных состояний. *a* — кристалл с оборванными связями, *b* — плоская гладкая поверхность, *c* — реконструированная поверхность, *d* — реконструированная поверхность с регулярными структурами, *e* — поверхность произвольной геометрии. Заштрихованы заполненные зоны

кристалла; в качестве волновых функций берутся волновые функции sp^3 -гибридизованного состояния. В пренебрежении амплитудами трансляционных переходов энергию такого состояния можно считать совпадающей с ε_h (рис. 14, *a*). Дальнейшее рассмотрение (учет этих амплитуд, приводящий к появлению зон на уровне третьего или четвертого приближения) приводит к различным результатам в зависимости от геометрии поверхности раздела.

Идеально плоская поверхность. Положения атомов поверхностных слоев совпадают с положениями узлов кристаллической решетки объемного кристалла, причем индексы Миллера поверхности не превышают единицу. Амплитуды перехода в направлении двух минимальных трансляционных векторов поверхности можно определить с помощью стандартной процедуры ОПСЭ.¹⁴ Решение задачи о собственных значениях приводит к появлению полузаполненной зоны поверхностных состояний (рис. 14, *b*). Энергия этих состояний $\varepsilon_0(\mathcal{K})$ зависит от двумерного квазиимпульса $\mathcal{K}$, пробегая значения в поверхностной зоне Бриллюэна, определяемой симметрией поверхности раздела.

Реконструкция. Линейные структуры. Набор реконструкционных и релаксационных смещений описывается вектором $\vec{\Delta}$. В простейшем случае, когда реконструированная поверхность обладает трансляционной двумерной симметрией, размерность $\vec{\Delta}$ равна $3 \times n \times m$, где n — число атомов в элементарной поверхностной ячейке для нереконструированной поверхности, m — число нереконструированных ячеек в реконструированной (ограничиваемся приближением, когда для описания реконструкции можно удовлетвориться смещением поверхностных атомов). Например, при реконструкции 2×1 число ячеек $m = 2$, при 2×4 соответственно $m = 8$.

В результате реконструкции зоны поверхностных состояний претерпевают изменения. Как правило, пустая зона стремится «оттолкнуться» от заполненной (рис. 14, *c*), изменяется их положение на шкале энергий (бывает, что они выходят за пределы запрещенной зоны). Еще большие изменения обнаруживаются в зависимости энергии от квазиимпульса $\varepsilon_{\Delta,i}(\mathcal{K})$ в различных зонах (индекс i указывает на принадлежность к определенной зоне поверхностных состояний). Как правило, область определения этой функции при реконструкции уменьшается (например, при реконструкции 2×1 поверхностная зона Бриллюэна уменьшается вдвое); соответственно, увеличивается количество зон поверхностных состояний (рис. 14, *d*).

В определенных условиях на поверхности раздела возникают структуры, обладающие только линейной трансляционной симметрией. Простейшими примерами могут быть полосы реконструкционных димеров, симметрия которых нарушена в направлении, перпендикулярном полосе, или моноатомные ступеньки, возникающие на поверхности раздела в случае, если она представляет собой плоскость, параллельную одной из кристаллографических осей и расположенную под небольшим углом к целочисленной кристаллографической плоскости. В этом случае возникают дополнительные зоны поверхностных состояний, для которых область значений квазиимпульса вырождается в одномерный отрезок.

Для построения системы линейных уравнений, определяющих энергии поверхностных состояний, достаточно интегралов перекрытия, которые находятся с помощью ОПСЭ.

Поверхность сложной формы. При сохранении частичной симметрии (реконструкция с большим размером ячейки, повторяющиеся уголки, ступеньки и т.п.) увеличивается число компонент вектора $\vec{\Delta}$ и область значений i . Характер зонной структуры остается тем же, что и на рис. 14, *d*, возникают лишь новые зоны поверхностных состояний и, соответственно, обедняется область определения функций $\varepsilon_{\Delta,i}(\mathcal{K})$ (для некоторых i область значений $\mathcal{K}$ может вырождаться в отрезок).

Дальнейшая индивидуализация формы поверхности приводит к потере симметрии. Наряду с зонами поверхностных состояний появляются отдельные состояния (рис. 14, е), у которых область значений $\mathcal{H}$ является нульмерной. Это поверхностные состояния, локализованные в одной или нескольких ячейках; они, как правило, образуются на отдельных (неповторяющихся) ямках, бугорках неправильной формы или даже атомах.

Уменьшение симметрии сопровождается увеличением размерности вектора Δ . Когда поверхность полностью потеряет трансляционную двумерную симметрию, размерность Δ будет равна утроенному числу атомов поверхности.

Для определения электронного спектра и поверхностных электронных состояний необходимо решать систему из большого числа уравнений по сравнению с задачами твердого тела, имеющими трех- или двухмерную трансляционную симметрию. Отсутствие симметрии у поверхности индивидуальной формы заставляет рассчитывать множество различных интегралов перекрытия и решать системы уравнений огромной размерности — именно это является основной трудностью. Реально только ОПСЭ (в форме выражения (21)) позволяет многократно оперативно решать такую задачу для разнообразных конфигураций.^{142, 143} Дополнительно следует исследовать зависимость реконструкционных смещений от характера сделанных приближений.

6. Модель химической модификации поверхности

На рис. 15 схематично показана блок-схема моделирования химической модификации поверхности.^{97, 143}

1. *Начальное состояние поверхности.* Геометрия приповерхностных атомов задается трехмерной булевой матрицей. Каждый узел решетки характеризуется числами 1 или 0 в зависимости от того, занят этот узел атомом или нет. Рассчитываются или используются заранее известные реконструкционные и релаксационные смещения атомов (вектор Δ). Атомы считаются неподвижными, их положения усреднены по тепловому движению. Рассчитывается спектр и волновые функции электронных поверхностных состояний.

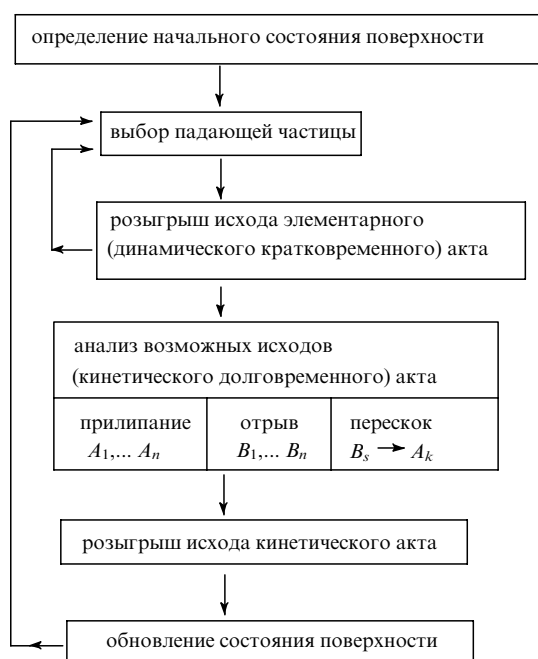


Рис. 15. Блок-схема алгоритма моделирования

2. *Выбор падающей частицы.* Разыгрывается номер проекции элементарной ячейки, в которую частица упадет. Если поток частиц неоднороден по составу, то разыгрывается сорт падающей частицы.

3. *Исход элементарного динамического акта.* С помощью заданных заранее вероятностей элементарных процессов, усредненных тем или иным способом, определяется конкретный исход динамического события: прилипание, диссоциативное прилипание и пр. В случае отражения расчет надо вновь начать с блока 2.

4. *Анализ возможных исходов кинетического процесса.* Прилипшая частица не сразу занимает стационарное состояние. Этот процесс достаточно длителен и его результат (по крайней мере при ненулевых температурах) может быть неоднозначным. Частица будет переходить из одного метастабильного состояния в другое (если энергия активации сравнима с температурой) в поисках самого устойчивого. Мы будем считать этот процесс кинетическим и описывать статистически.

В случае осаждения частиц, например Si, на поверхность кристалла кремния рассматриваются все вакансии A_i , которые этот адатом может заполнить. Для каждой из них рассчитывается энергия связи. Это делается с помощью стандартного выражения (20) для системы поверхность + адатом, причем для поверхности используется спектр и волновые функции поверхностных состояний, определенные на первом этапе алгоритма, а недиагональные элементы берутся в виде интегралов перекрытия, которые оцениваются по общим правилам ОПСЭ.

В окрестности падения модифицирующей частицы поочередно рассматриваются возможности отрыва каждого из атомов поверхности B_i . Вычисляются энергии такого отрыва (процедура в определенном смысле обратна упомянутой выше процедуре вычисления энергии связи). Предусмотрена процедура отделения от поверхности кластеров определенного состава (например, SiF_2 при травлении кремния фторсодержащими веществами).

Кроме того, рассматриваются возможности отрыва любого из атомов поверхности в точке B_s с последующим осаждением в точке A_k , что описывает поверхностную диффузию. С помощью комбинации указанных ранее процедур определяются энергии активации каждой из таких возможностей и их энергетическая выгода.

5. *Розыгрыш исхода кинетического акта.* Результат кинетического акта разыгрывается статистически с учетом температуры поверхности и изменения энергии в каждом из альтернативных переходов.

6. *Обновление состояния поверхности.* В соответствии с результатами, полученными в блоке 5, корректируется булевская матрица состояния, вновь определяются реконструкционные смещения Δ , находится спектр электронных поверхностных состояний. Расчет возвращается к блоку 2, после чего происходит падение новой частицы на поверхность.

Измеряемые величины. Несмотря на кажущуюся очевидность, определение локального уровня поверхности не вполне однозначно. В работах^{97, 143} его положение определялось из условия равенства числа атомов над уровнем поверхности числу вакансий под уровнем поверхности в одном и том же столбике атомов (столбце булевой матрицы).

Основной интерес представляют усредненные характеристики, из которых простейшими являются средний уровень поверхности и скорость его изменения v , а также фрактальная размерность поверхности d и динамика ее изменения $d(t)$. Величины v , d и $d(t)$ оказываются слабо зависящими от способа нахождения локального уровня поверхности, что указывает на корректность их определения.

Кроме того, могут быть определены статистические свойства поверхности — значения скейлинговых показателей α и β . Необходимым условием для этого

является возможность моделирования участков поверхности, линейные размеры которых существенно превышают L_c .

Выше рассматривались геометрические свойства поверхности. Наряду с этим могут быть определены параметры, характеризующие химические свойства индивидуальной поверхности, полученной в расчете. Алгоритм позволяет вычислить энергии свободных и занятых поверхностных электронных состояний относительно уровня Ферми и смоделировать возможные интегралы перекрытия этих состояний с волновыми функциями дополнительных адатомов.

3. Поверхность полимеров

Различия в структуре и электронных состояниях молекул полиэтилена на поверхности и в объеме не столь велики, как, скажем, у кремния. Это позволяет при моделировании химической модификации поверхности под действием падающих активных частиц не рассматривать поверхностные состояния полимера, а использовать состояния молекул. Таким образом, мы не делаем различия между модификацией звеньев, находящихся на поверхности, и звеньев в следующих слоях, куда активная частица может проникнуть в результате диффузии.

В теории полимеров развиты весьма совершенные методы расчета. Метод ОПСЭ не может с ними конкурировать в точности определения структуры и свойств конкретных молекул. Однако этот метод позволяет провести оценки в достаточно сложных случаях, в частности, для больших органических молекул, которые можно рассматривать как набор фрагментов, центрами которых являются четырехвалентные атомы углерода. Именно при рассмотрении ковалентных связей атомов элементов четвертой группы простота и универсальность метода ОПСЭ проявилась особенно наглядно. Продемонстрируем такой подход для качественного описания химической модификации полимеров¹⁴² на примере полиэтилена.

а. Молекула

Полиэтилен состоит из макромолекул, структурной единицей которых является фрагмент $-\text{CH}_2-$. Шаг спирали существенно больше расстояния между этими фрагментами, поэтому будем рассматривать ее как цепочку, основу которой составляют зигзагообразно расположенные атомы углерода. В силу близости энергии s -состояния водорода и средней энергии sp^3 -гибридизованного состояния углерода для каждого атома углерода реализуется тетраэдрическая симметрия химических связей. В таком приближении углы между связями в элементе молекулы полиэтилена $-\text{CH}_2-$ те же, что и в молекуле CH_4 или в кристалле алмаза.

При рассмотрении $\text{C}-\text{C}$ -связи (рис. 16, а) мы можем использовать ту же процедуру, что и при рассмотрении химических связей в кристаллическом кремнии (см. рис. 13). Интеграл перекрытия между орбиталями ближайших атомов углерода, вычисленный с помощью ОПСЭ, определяет связывающее и разрыхляющее состояние связи $\text{C}-\text{C}$ (выражение (22)), а интегралы перекрытия между связывающими и разрыхляющими состояниями соседних звеньев определяют ширину одномерных квазизон.

Аналогичным образом можно рассмотреть и $\text{C}-\text{H}$ -связь (рис. 16, б), только в этом случае связывающее и разрыхляющее состояния в выражении (23) образуются из s -орбитали водорода и sp^3 -орбитали углерода (приближение IIa). Небольшая величина интеграла перекрытия между двумя связывающими (также как и разрыхляющими) состояниями, примыкающими к одному атому углерода, обеспечивает некоторый их разброс в зависимости от типа симметрии по отношению к перестановке атомов водорода (приближение IIb). Шириной одномерных квазизон для связей $\text{C}-\text{H}$ можно пренебречь.

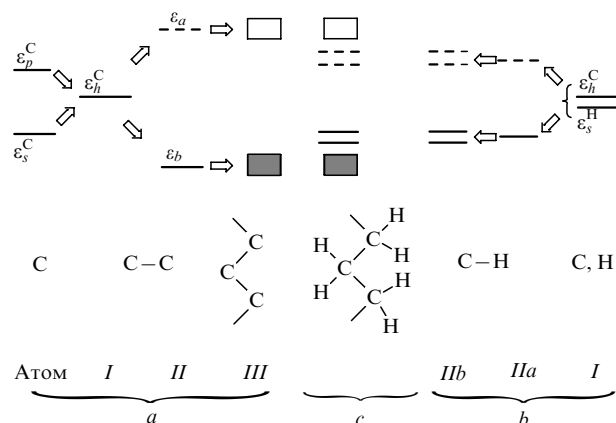
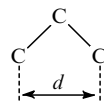


Рис. 16. Построение энергетической диаграммы электронных состояний полимерной молекулы
а — связь $\text{C}-\text{C}$, б — связь $\text{C}-\text{H}$, с — макромолекула

Полная схема электронных состояний приведена на рис. 16, с.

Для грубой проверки нашей модели можно сравнить форму зигзага с реальной измеренной формой молекулы полиэтилена. Угол между двумя $\text{C}-\text{C}$ -связями равен тетраэдрическому, длина $\text{C}-\text{C}$ -связи, получаемая из ОПСЭ, равна 1.54 Å; соответственно линейный период молекулы d



оказывается равным 2.50 Å. Измеренное значение валентного угла в молекуле полиэтилена равно 112° , а периода — 2.55 Å, что близко к вычисленным значениям (109° и 2.50 Å). Это свидетельствует о том, что предложенная нами модель неплохо описывает реальную молекулу.

б. Модификация поверхности

Для того чтобы атомы металла (М) могли модифицировать полиэтилен, необходимо, чтобы энергии валентных состояний металла были существенно выше энергии разрыхляющей орбитали $\text{C}-\text{H}$ -связи. В этом случае происходит переход валентных электронов металла на разрыхляющую $\text{C}-\text{H}$ -орбиталь (см. рис. 16, с). Присутствие электрона на этой орбитали ослабляет связь $\text{C}-\text{H}$, атом водорода отщепляется, электрон, отданный металлом, занимает еще более выгодное положение на связывающем уровне образующейся связи $\text{C}-\text{M}$.

Появление металла на поверхности полиэтилена приводит к уменьшению его проницаемости по отношению к газам. Во-первых, атомы металла оказываются положительно заряженными из-за смещения электронов к углероду — это приводит к взаимодействию с наведенными дипольными моментами молекул проникающих газов. Во-вторых, остающиеся частично неспаренными валентные электроны металла в определенных случаях (например, при проникновении кислорода) приводят к образованию оксидов, которые уменьшают свободные промежутки между молекулами. В-третьих, атомы металла могут сшивать соседние молекулы полиэтилена.

Отметим, что нанесение металла на полиэтилен представляет определенные трудности. Этот вопрос экспериментально исследовался, например, для магния.¹⁴⁴ Было замечено, что прилипание становится возможным, если

полиэтилен предварительно обработать плазмой или ионной бомбардировкой. Авторы¹⁴⁴ не дали объяснения этому эффекту. Применение метода ОПСЭ позволяет понять, что при такой обработке происходит переход электрона со связывающего C—H-состояния на разрыхляющее и обсуждавшийся механизм начинает работать сразу со второго этапа, который не требует никаких дополнительных условий.

Таким образом, благодаря своей относительной простоте метод ОПСЭ позволяет моделировать достаточно сложные процессы, не исследованные другими методами. Подчеркнем, что метод ОПСЭ может быть применен на двух стадиях исследования. С его помощью моделируется, во-первых, взаимодействие падающей частицы с поверхностью, во-вторых, сама поверхность.

ХII. Результаты моделирования модификации поверхности

1. Континуальные модели

В работе¹⁴⁵, кроме общей для большинства таких моделей конкуренции между случайным осаждением или травлением (увеличение шероховатости поверхности) и диффузией (сглаживание), учитывается и конкуренция внутри слагаемого $\hat{A}\{H(r, t)\}$ между процессами различной пространственной локализации¹²⁹

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} = \gamma \nabla^2 H(r, t) + \frac{\lambda}{2} (\nabla H(r, t))^2 + \eta(r, t).$$

Первое слагаемое учитывает переиспарение-конденсацию вещества и, соответственно, уменьшение площади поверхности из-за снижения холмов и заполнения долин. Второе описывает рост поверхности вдоль направления локальной нормали (что имеет место при изотропном осаждении модифицирующих частиц, т.е. при высоких давлениях). Скейлинговые показатели α и β оказались независимыми от численных значений γ и λ : $\alpha = 0.38$, $\beta = 0.24$.

Другой механизм сглаживания — диффузия вдоль поверхности — рассматривался в работе¹⁴⁶. Такой процесс характеризуется меньшим масштабом, чем рассмотренный в работе¹⁴⁵. Уравнение для $H(r, t)$ предлагалось в форме

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} = -v \nabla^4 H(r, t) + \eta(r, t).$$

Были найдены значения $\alpha = 1$, $\beta = 1/4$. Недостатком представления оператора $\hat{A}$ в таком виде является несохранение тока поверхностной диффузии. В работах^{147, 148} для сохранения тока введено нелинейное слагаемое. В этом случае

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} = -v \nabla^4 H(r, t) + \lambda \nabla^2 (\nabla H(r, t))^2 + \eta(r, t).$$

Показано,¹⁴⁷ что на малых временах преобладает первое слагаемое и значения скейлинговых показателей близки к полученным в работе¹⁴⁶. С течением времени преобладающим становится второе слагаемое и скейлинговые показатели приближаются к $\alpha = 2/3$, $\beta = 1/5$. Показано, что учет нелинейности в любой форме должен приводить к уменьшению скейлинговых показателей.

Экспериментальные значения скейлинговых показателей. В работе¹⁴⁹ изучалось осаждение хлористой меди на поверхность (111) фторида кальция методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Измеренное значение локального статического показателя шероховатости α оказалось равным 0.84 ± 0.05 , что позволило сделать вывод о том, что процессы сглаживания, сопровождающие неравномерное осаждение, гораздо ближе к поверхностной диффузии,¹⁴⁶ чем к переиспаре-

нию.¹⁴⁵ Найденная величина α несколько ниже значения, определенного в работе¹⁴⁵, что говорит в пользу влияния нелинейности в уравнении для $H(r, t)$, но, однако, выше, чем в работах^{147, 148} с конкретной формой нелинейного слагаемого, обеспечивающего сохранение тока поверхностной диффузии.

В работе¹⁵⁰ изучалась кинетика шероховатости поверхности при электроосаждении меди. Измеренный на малых участках локальный показатель шероховатости оказался в рамках точности проводимых измерений совпадающим с показателем, найденным в работе¹⁴⁹: $\alpha = 0.87 \pm 0.05$. Это подтверждает вывод работы¹⁴⁹ о преобладании поверхностной диффузии над переиспарением.

Более неожиданными оказались результаты усреднения на больших расстояниях. Величина измеренного динамического показателя β оказалась равной 0.45 ± 0.05 , что не укладывается в концепцию влияния нелинейных слагаемых.¹⁴⁹ В работе¹⁵⁰ это связывается с действием электрического поля, которое увеличивает вертикальную компоненту роста поверхности, подавляя латеральную.

2. Коррозия

В работе¹⁵¹ предлагается метод моделирования коррозии в рамках двумерной ячеечной модели, причем имеется всего два параметра: константы скорости пассивации k_p и депассивации k_d .

Исходным состоянием является двумерная прямоугольная сетка (по одной из координат — периодические граничные условия), разделенная таким образом, что в узлах одной полуплоскости находятся атомы металла (могущие корродировать), а в узлах другой полуплоскости — частицы, вызывающие коррозию. Граница раздела представлена пассивирующими частицами (молекулами оксида, адсорбированными на металле). В процессе коррозии может возникать четвертый сорт частиц: неактивная частица (неадсорбированная молекула продукта коррозии, нейтральная молекула или пустой узел).

Процесс начинается со спонтанного нарушения целостности границы раздела. Через определенные времена δt разыгрываются вероятности пассивации P_p и депассивации P_d

$$P_p = \delta t N_s k_p, \quad P_d = \delta t N_p k_d.$$

В этих выражениях N_s и N_p — число незащищенных (могущих контактировать с корродирующими частицами) и число защищенных (на которых адсорбированы окислы) атомов металла соответственно. В процессе коррозии каждый узел решетки может быть занят частицей одного из четырех указанных выше сортов.

Рассмотрены случаи малых (длина образца 128 частиц) и больших (длина образца 8192 частиц) масштабов и времен. Первый случай (с определенной условностью — из-за двумерности) соответствует условию $L_c \ll L$, второй — $L_c \gg L$ в выражении (19). Различными оказываются и способы представления результатов.

В первом случае при больших значениях k_p почти ничего не происходит — образовавшаяся полость легко сама себя пассивирует. При малых значениях k_p и k_d полости растут стабильным образом, имеют приблизительно полусферическую форму и относительно гладкие края. При больших значениях k_d структура границы раздела принимает все более нерегулярный вид. С повышением отношения k_d/k_p растет фрактальная размерность границы раздела.

Во втором случае более информативными оказываются зависимости тока коррозии от времени. Как правило, они имеют типичный импульсный вид с характерным резким начальным всплеском, соответствующим началу образования полости. Всплески на кривой указывают на начало образования новых центров коррозии в полости. Отмечается, что большим значениям k_p отвечают более узкие

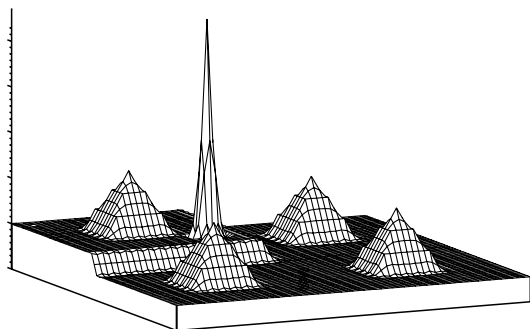


Рис. 17. Исходный рельеф моделируемой поверхности. Размер участка 123×123 (в Å)

импульсы тока коррозии, а большим k_d — меньшее время между импульсами. Предложена универсальная эмпирическая зависимость усредненного значения тока коррозии от времени

$$I(t) \sim \frac{f(t/t^*)}{\ln t},$$

где функция $f(x)$ при малых x равна константе, а при больших — быстро падает. Параметр t^* связан с константой скорости пассивации соотношением

$$k_p^2 t^* \ln t^* \sim \text{const.}$$

Несмотря на грубость, модель правильно описывает многие стороны явления и основные процессы. Найдено соответствие с результатами континуального моделирования морфологии поверхности. По-видимому, параметры k_d и k_p характеризуют универсальные механизмы коррозии для различных твердых и жидких металлов под воздействием

различных коррозионных факторов. В зависимости от их величины модель описывает как стабильный, так и нестабильный рост полостей коррозии.

3. Осаждение и травление

Моделирование химической модификации поверхности, выполненное в работах^{97, 143} с помощью алгоритма, описанного в разделе X, можно считать демонстрационным. Многие процессы, определяемые поверхностными состояниями, пока не моделировались. Вместе с тем моделирование даже на таком уровне позволяет описать избирательное заполнение вакансий с наибольшим числом возможных связей (или устранение наименее связанных атомов) и выявить характерные черты формообразования кристаллической поверхности. Оно дает возможность описать различные режимы модификации: осаждение, полировку, травление, — и сопоставить качественные аспекты морфологии с некоторыми моделями по литературным данным.

Моделировалась химическая модификация кристаллической поверхности кремния с основанием, перпендикулярным направлению (001). Начальная поверхность (рис. 17) была задана в такой форме, чтобы можно было наблюдать эволюцию как плавных, так и резких изменений рельефа. Для моделирования возможных режимов рассматривались потоки частиц, характеризующиеся условной химической энергией E . Численные эксперименты с различными значениями этой величины позволили выявить три характерных режима. Изменения формы поверхности при этих режимах после выпадения на подложку 20 000, 80 000 и 200 000 частиц изображены на рис. 18, *a, b, c*.

Осаждение. В первом режиме на подложку выпадают частицы с небольшой величиной E . Тогда имеется некоторое количество частиц, способных разорвать одну и две связи, и очень мало частиц, имеющих возможность разорвать три связи; практически отсутствуют частицы, способные разорвать четыре связи. Если в круг влияния валентных электро-

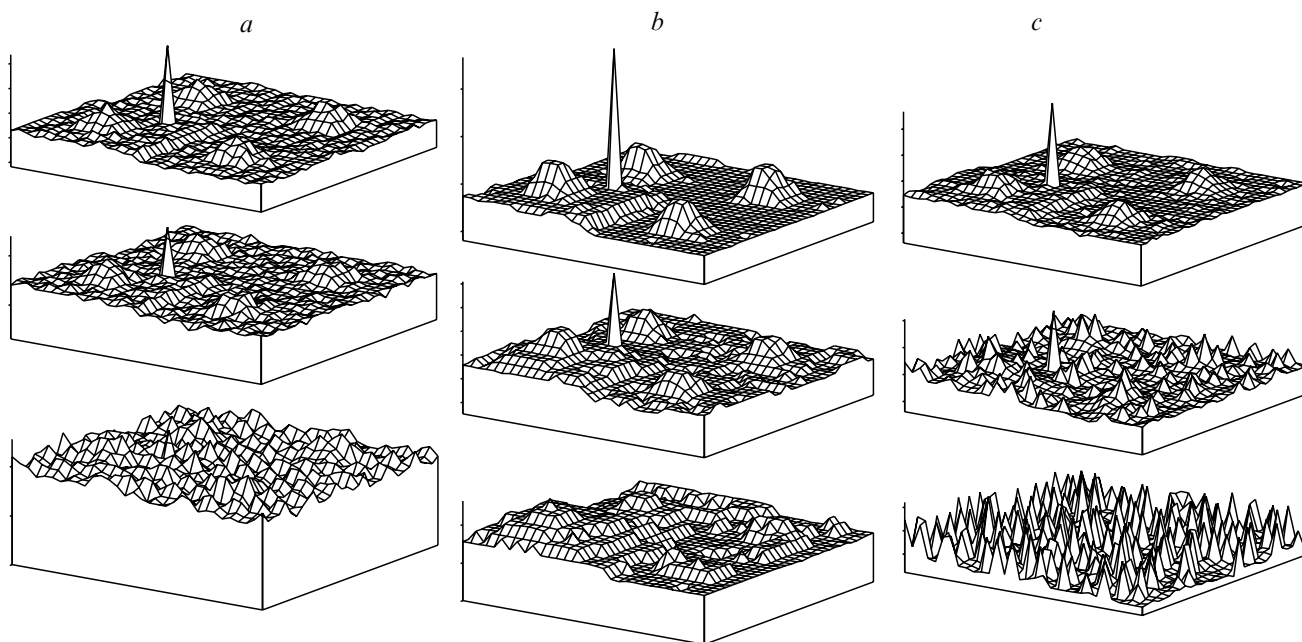


Рис. 18. Модификация поверхности в различных режимах: осаждение (*a*), полировка (*b*), травление (*c*). Последовательные кадры (сверху вниз) соответствуют выпадению 20 000, 80 000, 200 000 частиц

нов падающих частиц попадут атомы поверхности со свободными связями, могут образоваться новые связи. Воздействие частиц с такой энергией приводит к постепенному наращиванию кристаллического слоя, при этом форма поверхности приблизительно сохраняется, искажаясь в основном за счет неравномерного прилипания. Устранение частиц происходит редко, наиболее заметно оно проявляется в сглаживании резких колебаний рельефа, в которых частицы имеют наименьшее число связей.

На начальной стадии модификация поверхности оказывается близкой к описываемой простейшей моделью хаотического осаждения.¹¹⁷ Можно считать, что в данном случае величина L_c достаточно мала, шероховатость пленки оказывается приблизительно пропорциональной квадратному корню изменения высоты подложки. Со временем (с увеличением числа падающих частиц) появляются черты модели баллистического осаждения,^{120–122} возникают выступы и дырки. Величина $L_c \sim t^{\beta/\alpha}$ также увеличивается и превышает размер моделируемого образца кристалла. Степенной становится зависимость толщины пленки не только от высоты подложки, но и от ее линейных размеров. Растет фрактальная размерность образующейся поверхности. Можно ожидать, что она будет стремиться к определенному пределу с увеличением числа выпавших частиц.

Поліровка. При выпадении частиц с более высокими значениями E ситуация меняется коренным образом. В этом режиме почти все выпадающие частицы способны разорвать одну связь, немало частиц, имеющих возможность разорвать две и три связи, имеются и частицы, способные разорвать четыре связи. Величина E подобрана так, чтобы вероятность разрыва существующих связей соответствовала вероятности образования новых. Рельеф поверхности со временем становится все более ровным. Выступы (особенно быстро — резкие) разрушаются, но средняя высота подложки не растет. Описание процессов модификации поверхности под действием частиц с такой энергией уже не соответствует моделям.^{117, 120} Эти процессы ближе к тем, которые могут быть описаны в модели статистических террас^{121, 122} и других моделях,¹²³ описывающих динамику изменения образований размерности 1 или 2.

Травление. Для потока частиц с еще более высокими значениями E ситуация опять изменяется. В этом режиме большинство частиц имеет химическую энергию, достаточную для разрыва трех связей, и значительное число частиц способно разорвать все четыре связи. Вероятность прилипания таких частиц к поверхности мала, а выбивания кристаллических атомов — велика, поэтому толщина пленки уменьшается. Первоначальная форма поверхности постепенно забывается, переходя со временем в хаотический пейзаж. Фрактальная размерность модифицирующейся поверхности растет, также как и в случае частиц с низкими значениями E (аналогично этому случаю можно ожидать, что с увеличением числа выпавших частиц она будет стремиться к некоторому пределу). В определенном смысле работают модели хаотического и баллистического — но не осаждения, как описано в работах^{117, 120–122}, а травления.

В рамках проводившихся расчетов частицы с малыми значениями E играют роль атомов кремния при условии отсутствия окисляющих частиц, а частицы с большими E — атомов (или молекул) фтора или других окисляющих веществ. Эта аналогия, как и аналогия с холодными и очень горячими частицами, весьма условна. Не могут быть смоделированы и такие эффекты, как травление после образования монослоя.

Таким образом, в рамках одной модели^{97, 143} удалось получить различные режимы модификации и изменения морфологии поверхности (рис. 19) ранее описывавшихся различными подходами. Скорость изменения усредненного уровня модифицируемой поверхности линейно зависит от значения величины E , а фрактальная размерность финальной

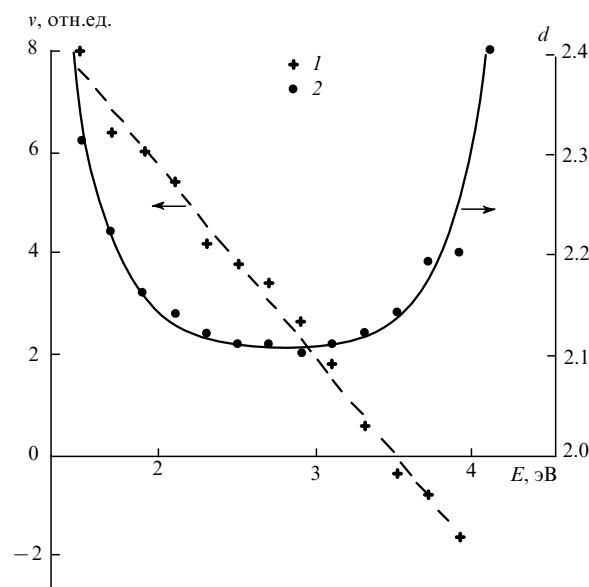


Рис. 19. Скорость модификации поверхности v и фрактальная размерность d как функции условной химической энергии E падающих атомов. Пунктир — аппроксимация $v \sim (3.5 - E)$, сплошная кривая — $d(E) = 2.1 + 0.1(E - 2.8)^4$

поверхности хорошо аппроксимируется параболой четвертой степени.

Факт существования этих зависимостей проливает свет на смысл величины E , которая до сих пор играла роль модельного параметра. Ее линейная связь со скоростью изменения усредненного уровня поверхности позволяет использовать величину E как некоторый единый (вместо целого набора концентраций различных частиц, их температур и т.п.) количественный параметр, характеризующий эффективность химического воздействия газоплазменного потока на поверхность.

Минимум фрактальной размерности финальной поверхности коррелирует с прохождением значения скорости изменения уровня через нуль. Отметим, что в реальной ситуации вывод о связи минимума фрактальной размерности финальной поверхности с неизменностью толщины подложки может оказаться не универсальным. Так, важным фактором описания процессов модификации поверхности может оказаться наличие нескольких сортов падающих частиц с различными значениями E — одни частицы могут травить поверхность, другие осажаться. В различных ситуациях гладкость, чистота состава и скорость изменения толщины подложки могут обеспечиваться различными группами частиц.

4. Задачи с несколькими временными и пространственными масштабами

Динамические и вероятностные методы, как отмечалось в разделе VIII, имеют различные области применимости, взаимно дополняющие друг друга. Это делает целесообразным их совместное использование. Как те, так и другие методы имеют весьма различные варианты, поэтому и способы сочетания их достаточно многообразны.

Термическая десорбция. Подходы, сочетающие ММД и теорию переходного состояния (вероятностный подход), позволяют исследовать редкие события. Так, в работе¹⁵¹ исследовалась термическая десорбция атома Хе с поверхности Pt(111). С помощью теории переходного состояния¹⁵²

искомая вероятность процесса представляется в виде «равновесного» и «динамического» сомножителей. Последний выражается через коэффициент прилипания падающего на поверхность атома и вычисляется методом МД. Равновесный множитель может быть определен различными методами, как статистическими, так и динамическими. В обоих случаях требуется применение специальных способов улучшения статистики в «узком месте» фазового пространства, прохождение которого фазовой траекторией маловероятно, однако это «узкое место» определяет сечение термодесорбции. Несколько таких способов (стохастическая динамика, методы «ящиков» и компенсирующего потенциала) описаны в работе¹⁵¹ для динамического варианта вычисления равновесного сомножителя.

Аналогичный подход был применен в работе¹⁵³ для расчета скорости испарения кластера из 14 атомов при низких температурах.

Диффузия адсорбированных атомов. Из работ последнего времени характерны работы^{154, 155}, в которых исследовалась диффузия адсорбированных атомов Si на поверхности Si(100)-(2 × 1) и Ge на поверхности Ge(100)-(2 × 1), а также динамика адсорбированного атома Si и механизм эпитаксиального роста поверхности Si(100)-(2 × 1) с террасой.

Подобные процессы характеризуются двумя временными масштабами: на малых временах атом, захваченный поверхностью, ищет устойчивый узел адсорбции, а на больших происходит прыжковая диффузия атома из одного узла адсорбции в другой, при этом масштаб определяется временем пребывания атома в узлах. Поэтому расчет проводится в два этапа, на каждом из которых применяются разные методы.

На первом этапе методом МД определялся профиль энергий адсорбции вдоль поверхности, моделируемой несколькими слоями подвижных частиц. Использовался потенциал Терсоффа.²³ Атом Si бросали на поверхность Si и давали ему возможность выбрать точку прилипания (долгая задержка в определенном месте). Затем поверхность постепенно приводилась к нулевой температуре и вычислялась ее энергия. Разность энергий равновесной поверхности и поверхности с адатомом в данной точке считается энергией адсорбции. Такие броски повторяются многократно в различные точки поверхности. Это позволило построить подробный профиль энергий адсорбции.

По вычисленному профилю определялись энергии активации прыжков в соседний узел адсорбции и частоты колебаний адатомов в различных узлах, которые в дальнейшем использовались на втором этапе расчета, где применялся вероятностный метод. Атом Si случайным образом помещался в некоторую точку рассчитанной поверхности $E_a(x, y)$, где E_a — энергия адсорбции, x и y — координаты вдоль поверхности. Затем стохастически разыгрывалась вероятность P_{ij} прыжка из узла адсорбции i в соседний узел j . Согласно теории переходного состояния $P_{ij} = v_{ij} \exp(-E_{ij}/kT)$, где v_{ij} — частота колебаний адатома i в направлении перехода j , E_{ij} — энергия активации перехода.

Результаты¹⁵⁴ показали, что диффузия адатомов происходит преимущественно в направлении вдоль рядов димеров, что и наблюдалось экспериментально.

При эпитаксии на ступенчатой поверхности¹⁵⁵ процедура аналогична. Диффузия данного адатома существенно прекращается в момент, когда на поверхности появляется следующий адатом (в соответствии со скоростью осаждения).

Конденсация пересыщенного пара. В работах^{156, 157} рассматривается модель начального этапа образования кластеров в пересыщенном паре. Задача включает процессы, различающиеся как по временным, так и по пространственным масштабам: элементарные акты прилипания и испарения, кинетика роста размеров и числа зародышей капель. Процессы первого типа носят динамический, а второго — статистический характер. Исходной является система кинетических уравнений для изменения концентраций атомов и кластеров в разреженном газе. В эти уравнения входят скорости образования димеров, скорости прилипания атомов к кластерам и кластеров друг к другу, испарения атомов из кластеров и развала кластеров. Задача распадается на два этапа. На первом этапе ММД рассчитываются скорости элементарных процессов, на втором численно интегрируются кинетические уравнения. Подход был применен к расчету конденсации металлов за фронтом ударной волны, распространяющейся в инертном газе с присадками летучего соединения металла,¹⁵⁶ и конденсации аргона в сверхзвуковой струе.¹⁵⁷

Осаждение. В качестве примера возможного применения идей, намеченных в разделе XI, рассмотрим осаждение золота на подложку из серебра при комнатной температуре. В работе¹⁵⁸ эта задача моделировалась ММД. Было сделано два допущения. Во-первых, скорость осаждения (1 атом золота за время $\lesssim 1$ нс на площадке 6×8 атомов серебра) была взята на многие порядки больше, чем при реальном осаждении. Во-вторых, чтобы компенсировать такую высокую скорость, вводилась процедура отжига: каждый атом Au падал на поверхность, нагретую до 810 К, которая после релаксации охлаждалась. Так имитировались условия, когда после каждого элементарного акта поверхность возвращалась к состоянию равновесия, в частности, происходила диффузия атомов золота в первый и второй слои атомов серебра и вытеснение атомов серебра в состояние адатомов.

В реальном процессе имеются два сильно различающихся временных масштаба. С помощью указанного приема авторы¹⁵⁸ сократили время осаждения до значений, близких ко времени элементарного акта. Задачу можно решать и иным путем, разбив ее на две стадии. На первой выделяются элементарные акты, моделируемые ММД: падение атома золота на чистую поверхность серебра, на участки поверхности серебра с одним, двумя, тремя и большим числом атомов золота в характерных положениях. Наряду с процессами прилипания моделируется последующая диффузия, определяются энергии потенциальных барьеров, температурные зависимости предэкспоненциальных множителей и их экстраполяция к низким температурам.

На второй стадии с помощью вероятностных подходов моделируется процесс осаждения при нужной температуре с использованием уже полученной информации об элементарных актах. Такой подход позволил бы существенно расширить временные и пространственные рамки задачи по сравнению с рассматриваемыми в работе¹⁵⁸, а также обратить внимание на случаи, когда равновесие не успевает установиться между последовательными падениями атомов. Чтобы определить, в какой степени в данных процессах достигается состояние равновесия, необходимо включить в рассмотрение поверхностные фононы и другие типы поверхностных возбуждений, возникающих при падении частицы.

5. Некоторые перспективные задачи

Не претендуя на полноту, приведем некоторые примеры из физики и химии поверхностей, которые, как можно предположить, будут полем активного применения методов молекулярного моделирования.

Элементарные химические процессы. Сканирующая туннельная микроскопия и некоторые другие методы позволили перейти к изучению структуры поверхности и процессов на ней на уровне отдельных молекул или атомов, например, динамики диссоциативной хемосорбции $\text{Cl}_2/\text{Si}(111)-(2 \times 1)$ ¹⁵⁹, динамики осаждения отдельного атома (иридий) на собственную поверхность (ступеньки и кластеры),¹⁶⁰ диффузии вакансий $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$ ¹⁶¹ и т.п. Такие работы, естественно, стимулируют развитие методов молекулярного моделирования.

Гетерогенный катализ. В основе явлений гетерогенного катализа лежит изменение химических свойств атомов или молекул, образовавших химическую связь с поверхностью. Например, в работе¹⁴³ для иллюстрации усиления окислительных свойств адсорбированной молекулы кислорода приводились данные по уменьшению энергии диссоциации молекулярного иона O_2^- на поверхности переходных металлов на порядок (при определенных условиях — на два порядка)¹⁶² и по увеличению межатомного расстояния.¹⁶³ Качественно это явление понятно в рамках изложенного в разделе X представления о химических свойствах поверхности. Это относится и к результатам работы¹⁶⁴, где описано повышение уровня Ферми за счет дополнительного заполнения поверхностных состояний валентными электронами адсорбированных атомов натрия и его понижения за счет обратного процесса при адсорбции атомов серы. Для количественного описания и разработки способов управления каталитическими свойствами необходимо молекулярное моделирование.

Динамика реконструкции. Интересной и пока еще нерешенной задачей является расчет времени реконструкции поверхности. Здесь отсутствуют выделенные атомы и не всегда очевидно, сколько атомов следует рассматривать при моделировании нестационарного квантового процесса. Остается много вопросов даже для стационарного случая такой хорошо изученной поверхности, как $Si(001)-(2 \times 1)$.¹⁶⁵

Неравновесные материалы. Исследование структуры поверхности при различных соотношениях между скоростью реконструкции и скоростью осаждения, возможно, позволит объяснить отличие постоянной решетки ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим методом,¹⁶⁶ от ее значения для массивного образца. Многоуровневое молекулярное моделирование обеспечит понимание свойств неравновесных кристаллов и облегчит поиск путей их синтеза.

Модификация поверхности. Структура поверхности и динамика ее изменения стали объектом экспериментального изучения на молекулярном уровне, в особенности благодаря туннельным микроскопам.^{167–169} Обнаружен эффект возникновения неустойчивости формы поверхности при молекулярно-пучковой эпитакии в зависимости от изменения режима осаждения.^{167, 168} Моделирование показало свою полезность даже в простейшем геометрическом варианте.

Многоуровневое моделирование. Постановка задачи заключается в том, чтобы:

- выявить все уровни, на которые распадается задача (элементарные акты, коллективные процессы, макроскопическое описание и т.п.);
- выбрать способы описания для каждого уровня;
- установить каналы передачи информации между уровнями (исходные данные, параметры, начальные и граничные условия и др.);
- подчинить эту схему требуемому уровню точности конечного результата и этим установить точность на каждом уровне, или, наоборот, по худшей на сегодняшний день точности одного из уровней определить доступную точность конечного результата.

В обзоре⁴ сделан вывод, что методы молекулярного моделирования ввиду обилия невыясненных вопросов остаются пока еще не средством, а объектом исследований. Авторы настоящего обзора попытались показать, как, сочетая динамическое и вероятностное моделирование, можно превратить их в средство исследований. Выбор задач моделирования определяется физическими эффектами, прикладными целями и возможностью сопоставления с экспериментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-03-08069).

Литература

1. J.C.Tully. In *Many Body Phenomena at Surfaces*. (Eds D.Langreth, H.Suhl). Academic Press, New York, 1984. P.377
2. F.F.Abraham. In *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanics Systems. (Proc. Int. School of Physics «Enrico Fermi»)*. (Eds G.Ciccotti, W.G.Hoover). North-Holland, Amsterdam, 1986. P.130
3. *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*. (Eds V.Borotolani, N.H.March, M.P.Tosi). Plenum, New York, 1990
4. B.W.Dodson. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **16**, 115 (1990)
5. J.C.Tully. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1061 (1990)
6. W.Steele. *Chem. Rev.*, **93**, 2355 (1993)
7. А.А.Валуев, Г.Э.Норман, В.Ю.Подлипчук. В кн. *Математическое моделирование. Физико-химические процессы*. (Под ред. А.А.Самарского, Н.Н.Калиткина). Наука, Москва, 1989. С.5
8. G.E.Norman, V.Yu.Podlipchuk, A.A.Valuev. *J. Moscow Phys. Soc.*, **2**, 7 (1992)
9. G.E.Norman, V.Yu.Podlipchuk, A.A.Valuev. *Mol. Simul.*, **9**, 417 (1993)
10. А.С.Каклюгин, Г.Э.Норман. В кн. *Термодинамика необратимых процессов*. (Под ред. А.И.Лопушанской). Наука, Москва, 1987, С.5
11. А.С.Каклюгин, Г.Э.Норман. *J. Moscow Phys. Soc.*, **5** (1995) (in the press)
12. В.М.Замалин, Г.Э.Норман, В.С.Филинов. *Метод Монте-Карло в статистической физике*. Наука, Москва, 1977
13. K.Binder, D.W.Heerman. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: an Introduction*. Springer, Berlin, 1988
14. У.Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. Мир, Москва, 1983
15. *Computer Simulation of Liquids*. (Eds M.P.Allen, D.J.Tildesley). Clarendon Press, Oxford, 1987
16. J.M.Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. Wiley, New York, 1992
17. F.F.Abraham. *Rep. Prog. Phys.*, **45**, 1113 (1982)
18. D.J.Evans. *Phys. Rep.*, **1**, 297 (1984)
19. M.S.Daw, M.I.Baskes. *Phys. Rev. B*, **29**, 6443 (1984)
20. F.H.Stillinger, T.A. Weber. *Phys. Rev. B*, **31**, 5262 (1985)
21. J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 632 (1986)
22. J.Tersoff. *Phys. Rev. B*, **37**, 6991 (1988)
23. J.Tersoff. *Phys. Rev. B*, **38**, 9902 (1988)
24. J.Tersoff. *Phys. Rev. B*, **39**, 5566 (1989)
25. R.Biswas, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B*, **36**, 6434 (1987)
26. J.R.Chelikowskii, J.P.Phillips. *Phys. Rev. B*, **41**, 5735 (1990)
27. D.Brenner, B.Garrison. *Phys. Rev. B*, **34**, 1304 (1986)
28. E.Kaxiras, K.C.Pandey. *Phys. Rev. B*, **38**, 12736 (1988)
29. E.Pearson, T.Takai, T.Halicioglu, W.A.Tiller. *J. Crist. Growth*, **70**, 33 (1984)
30. B.W.Dodson. *Phys. Rev. B*, **35**, 2795 (1987)
31. D.Mistriotis, N.Flytzanis, S.C.Farantos. *Phys. Rev. B*, **39**, 1212 (1989)
32. E.Khor, S.Das Sarma. *Phys. Rev. B*, **38**, 3318 (1988)
33. B.C.Belding, H.C.Andersen. *Phys. Rev. B*, **41**, 10568 (1990)
34. A.P.Sutton, J.Chen. *Philos. Mag. Lett.*, **61**, 139 (1990)
35. M.I.Baskes, J.S.Nelson, A.F.Wright. *Phys. Rev. B*, **40**, 6085 (1989)
36. H.Baalman, T.Halicioglu, W.A.Tiller. *Phys. Rev. B*, **46**, 2250 (1992)
37. X.-P.Li, G.Chen, P.B.Allen, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. B*, **38**, 3331 (1988)
38. E.Khor, S.Das Sarma. *Phys. Rev. B*, **36**, 7733 (1987)
39. J.Q.Broughton, X.-P.Li. *Phys. Rev. B*, **35**, 9120 (1987)
40. J.S.Kallman, W.G.Hoover, C.G.Hoover, A.J.De Groott, S.M.Lee, F.Wooten. *Phys. Rev. B*, **47**, 7705 (1993)
41. А.А.Валуев. *Журн. физ. химии*, **69**, 271 (1995)
42. M.D.Kluge, J.R.Ray. *Phys. Rev. B*, **39**, 1738 (1989)
43. K.Tsumuraya, K.Ishibasi. *Phys. Rev. B*, **47**, 8552 (1993)
44. F.H.Stillinger, T.A.Weber. *J. Chem. Phys.*, **88**, 5123 (1988)
45. P.C.Weakliem, E.A.Carter. *J. Chem. Phys.*, **98**, 737 (1993)
46. W.Yin, P.Vashinta, R.K.Kaliza. *Phys. Rev. B*, **48**, 9359 (1993)
47. D.H.Robertson, D.W.Brenner, C.T.White. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3132 (1991)
48. M.I.Baskes. *Phys. Rev. B*, **46**, 2727 (1992)

49. R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985)
50. C.Z.Wang, C.T.Chan, K.M.Ho. *Phys. Rev. B*, **39**, 8586 (1989)
51. F.S.Khan, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. B*, **39**, 3688, (1989)
52. D.K.Remler, P.A.Madden. *Mol. Phys.*, **70**, 921 (1990)
53. M.T.Yin, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **26**, 3259 (1982)
54. I.Stich, R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. B*, **44**, 4262 (1991)
55. P.E.Bloch, M.Parinello. *Phys. Rev. B*, **45**, 9413 (1992)
56. F.Buda, G.L.Chiarotti, R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 294 (1989)
57. R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 204 (1988)
58. I.Stich, R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 224 (1989)
59. J.Galli, R.M.Martin, R.Car, M.Parinello. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 540 (1989)
60. J.Galli, R.M.Martin, R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 988 (1989)
61. G.Kresse, J.Hafner. *Phys. Rev. B*, **47**, 557 (1993)
62. Ch.Lee, D.Vanderbilt, K.Laasonen, R.Car, M.Parinello. *Phys. Rev. B*, **47**, 4863 (1993)
63. K.Laasonen, M.Spriki, M.Parinello, R.Car. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9080 (1993)
64. D.Tománek, M.A.Schülter. *Phys. Rev. B*, **36**, 1208 (1987)
65. D.J.Chadi. *Phys. Rev. B*, **29**, 785 (1984)
66. C.Z.Wang, C.T.Chan, K.M.Ho. *Phys. Rev. B*, **40**, 3390 (1989)
67. V.I.Gavrilenko. *Phys. Rev. B*, **47**, 9385, 1993
68. J.L.Mercer, M.Y.Chou. *Phys. Rev. B*, **47**, 9385 (1993)
69. J.L.Mercer, M.Y.Chou. *Phys. Rev. B*, **48**, 5374 (1993)
70. P.C.Weakliem, E.A.Carter. *J. Chem. Phys.*, **96**, 3240 (1992)
71. P.Boguslawski, Q.-M.Zhang, Z.Zhang, J.Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3694 (1994)
72. C.R.Arumainayagam, R.J.Madix, M.C.McMaster, V.M.Suzava, J.C.Tully. *Surf. Sci.*, **226**, 180 (1990)
73. B.Rise, L.Raff, D.Thompson. *Surf. Sci.*, **198**, 360 (1988)
74. Z.A.Insepov, A.M.Zhankadamova. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **20**, 145 (1991)
75. R.M.Logan, R.E.Stickney. *J. Chem. Phys.*, **44**, 195 (1966)
76. B.Jackson. *J. Chem. Phys.*, **98**, 9905 (1993)
77. G.L.Keldsen, J.B.Nicholas, K.A.Carrado, R.E.Winans. *J. Phys. Chem.*, **98**, 279 (1994)
78. S.V.Teplov, V.V.Zastavnjuk, V.Bykov, J.W.Rabalais. *Surf. Sci.*, **310**, 436 (1994)
79. K.D.Shiang, J. Chem. Phys., **99**, 9994 (1993)
80. K.D.Dobbs, D.J.Doren. *J. Chem. Phys.*, **99**, 10041 (1993)
81. L.Wang, Q.Ge, G.D.Billing. *Surf. Sci. Lett.*, **304**, L413 (1994)
82. C.Engdahl, G.Wahnström. *Surf. Sci.*, **312**, 429 (1994)
83. M.G.Lagally. *Phys. Today*, (11) 24 (1993)
84. C.Carraro, B.Q.Chen, S.Schramm, S.E.Koonin. *Phys. Rev. A*, **42**, 1379 (1990)
85. S.Valkealahti, M.Manninen, E.Hammaren. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **22**, 547, (1992)
86. M.H.Shapiro, T.A.Tombrello. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1613 (1992)
87. I.Kwon, R.Biswas, G.S.Green, C.M.Soukoulis. *Phys. Rev. B*, **41**, 3678 (1990)
88. M.Schneider, I.K.Schuller, A.Rahman. *Phys. Rev. B*, **36**, 1340 (1987)
89. H.Hsieh, R.S.Averback, H.Sellers, C.P.Flynn. *Phys. Rev. B*, **45**, 4417 (1992)
90. G.Betz, R.Kirshner, W.Husinsky, H.M.Urbassek, F.Rüdenauer. *Radiation Eff. Defects Solids*, **130–131**, 251 (1994)
91. Z.A.Insepov, M.Sosnovski, G.H.Takagka, I.Yamada. In *Proc. Int. Conf. of Materials Research Societies*. Boston, USA, 1993, P. 21
92. J.A.Nieminen, T.Ala-Nissila. *Phys. Rev. E*, **49**, 4248 (1994)
93. I.Benjamin, M.Wilson, A.Pohorille. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6500 (1994)
94. P.Ahlstrom, H.J.C.Berendsen. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13691 (1993)
95. A.A.Gusev, U.W.Suter. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2228 (1993)
96. L.A.Carter, S.Khodabandeh, P.C. Weakliem, E.A. Carter. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2275 (1994)
97. A.S.Kaklygin, G.E.Norman, V.Yu.Podlipchuk, B.B.Slavin, P.I.Sopin, A.A.Valuev. *J. Moscow Phys. Soc.*, **3**, 127 (1993)
98. V.J.Barclay, D.V.Jack, J.C.Polanyi, Y.Zeiri. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12541 (1993)
99. Е.Е.Никитин. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*. Химия, Москва, 1970
100. H.Gai, G.A.Voth. *J. Chem. Phys.*, **101**, 1734 (1994)
101. D.A.Gibson, E.A.Carter. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13429 (1993)
102. M.E. Tuckerman, M.Parrinello. *J. Chem. Phys.*, **101**, 1302 (1994)
103. C.S.Carmer, B.Weiner, M.Frenklach. *J. Chem. Phys.*, **99**, 1356 (1993)
104. T.H.Murphey, P.J.Rossky. *J. Chem. Phys.*, **99**, 515 (1993)
105. E.Keszei, S.Nagy, T.H.Murphey, P.J.Rossky. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2004 (1993)
106. F.Webster, E.T.Wang, P.J.Rossky, R.A.Friesner. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4835 (1994)
107. C.Engdahl, U.Nielsen. *J. Chem. Phys.*, **98**, 4243 (1993)
108. A.P.J.Jansen. *J. Chem. Phys.*, **99**, 4055 (1993)
109. G.Mills, H.Jönsson. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1124 (1994)
110. W.T.Pollard, R.A.Friessner. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5054 (1994)
111. G.A.Voth, D.Chandler, W.H.Miller. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7749 (1989)
112. В.Ю.Подлипчук. *Теорет. и мат. физика*, **82**, 145 (1990)
113. V.Yu.Podlipchuk. *J. Moscow Phys. Soc.*, **3**, 37, 1993
114. В.С. Филинов. *Докл. АН* (1995) (в печати)
115. S.Wolfram. *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 601 (1983)
116. Yu.K.Tovbin. *Prog. Surf. Sci.*, **34**, 1 (1990)
117. J.D.Weeks, G.H.Gilmer, K.A.Jackson. *J. Chem. Phys.*, **65**, 712 (1976)
118. P.Meakin. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **13**, 143 (1988)
119. P.Meakin, R.Jullien. In *Modelling of Optical Thin Films*. (Ed. M.R.Jacobson). (Proc. SPIE, 1988). P.821
120. C.S.Lent, P.I.Cohen. *Surf. Sci.*, **139**, 121, (1984)
121. J.M.Pimbley, T.-M.Lu. *J. Appl. Phys.*, **55**, 182 (1984)
122. J.M.Pimbley, T.-M.Lu. *J. Appl. Phys.*, **57**, 1121 (1985)
123. E.Chason, J.Y.Tsao. *Surf. Sci.*, **234**, 361 (1990)
124. B.D.Zubashevsky, V.Privman, S.C.Roy. *Phys. Rev. E*, **47**, 48 (1993)
125. J.G.Amar, F.Family. *Phys. Rev. E*, **47**, 1595 (1993)
126. D.D.Vvedensky, A.Zangwill, C.N.Luse, M.R.Wilby. *Phys. Rev. E*, **48**, 852 (1993)
127. I.K.Marmorkos, S. Das Sharma. *Surf. Sci. Lett.*, **237**, L411 (1990)
128. M.Tomásek, Š.Pick, G.V.Gadiyak, Yu.N.Morokov. *Phys. Status Solidi B*, **156**, 243 (1989)
129. C.Herring. *J. Appl. Phys.*, **21**, 301 (1950)
130. F.Family, T.J.Vicsek. *Physica A*, **18**, L75 (1985).
131. F.Family, T.J.Vicsek. *Dynamics of Fractals Surfaces*. World Scientific, Singapore, 1991
132. T.J.Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Hong Kong, 1992
133. D.J.Chadi. *Ultramicroscopy*, **31**, 1 (1989)
134. P.V.Smith, A.Wander. *Surf. Sci. Lett.*, **219**, 77 (1989)
135. X.M.Zheng, P.L.Cao. *Surf. Sci. Lett.*, **219**, L543 (1989)
136. J.E.Northrup, M.S.Hybertsen, G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 500 (1991)
137. T.Yamaduchi, N.Fujima. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 1028 (1991)
138. Л.В.Келдыш. *Природа*, (9), 17 (1985)
139. Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 511 (1993)
140. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, S.A.Kovalevskii, N.N.Kolchenko, B.R.Shub. *Surf. Sci.*, **316**, 198 (1994)
141. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, S.A.Kovalevskii, N.N.Kolchenko, B.R.Shub, A.I.Volkov. *J. Moscow Phys. Soc.*, **3**, 127 (1993)
142. А.С.Каклюгин. В кн. *Материалы VI междунар. школы-симпозиума по химической физике*. МАТИ, Москва, 1994. С.154
143. А.С.Каклюгин. *Хим. физика*, **13**, (11), 102 (1994)
144. S.Novak, M.Collaud, G.Dietler, P.Groning, L.Schlapbach. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 481 (1993)
145. M.Kardar, G.Parisi, Y.C.Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 889 (1986)
146. D.E.Wolf, J.Villain. *Europhys. Lett.*, **13**, 727 (1990)
147. J.Villain. *J. Phys. (France)*, **1**, 19 (1992)
148. Z.-W.Lai, S.Das Sharma. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2348 (1991)
149. W.H.Tong, R.S.Williams, A.Janase, Y.Segawa, M.S.Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3374 (1994)
150. A.Iwamoto, T.Yoshinobu, H.Iwasaki. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3374 (1994)
151. E.K.Grimmelman, J.C.Tully. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5300 (1981)
152. J.C. Keck. *Adv. Chem. Phys.*, **13**, 85 (1967)
153. Z.A.Инсепов, Е.М.Каратаев. *Письма в ЖЭТФ*, **17** (24), 36 (1991)
154. D.Srivastava, B.J.Garrison. *Phys. Rev. B*, **46**, 1472 (1992)
155. D.Srivastava, B.J.Garrison. *Phys. Rev. B*, **47**, 4464 (1993)

156. Z.A.Insepov, E.M.Karatajev, G.E.Norman. *Z. Phys. D, At. Mol. Clusters*, **20**, 449 (1991)
157. Z.A.Insepov, E.M.Karatajev, G.E.Norman. In *Proc. of the Workshop "Nucleations-Clusters-Fractals"*, Rostock University, Serrahn, 1991. P.141
158. M.I.Haftel, M.Rosen, T.Franklin, M.Hettermann. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1858 (1994)
159. F.DeVita, I.Stich, M.J.Gillan, M.C.Payne, L.J.Clarke. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1276 (1993)
160. S.C.Wang, G.Ehrlich. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4174 (1993)
161. N.Kitamura, M.G.Lagally, M.B.Webb. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2082 (1993)
162. M.Shayegan, J.M.Cavallo, R.E.Glover III, R.L.Park. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1578 (1984)
163. J.Stöhr, J.L.Gland, W.Eberhardt, D.Outka, R.J.Madix, F.Sette, R.J.Koestner, U.Doubler. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2414 (1983)
164. F.M.Hoffmann, R.A.dePaola. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1697 (1984)
165. G.Jayaram, P.Xu, L.D.Marks. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3489 (1993)
166. Э.И.Асиновский, Л.С.Полак. *Химия высоких энергий*, **28**, 418 (1994)
167. H.-J.Ernst, F.Fabre, R.Folkerts, J.Lapujoulade. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 112 (1994)
168. M.D.Jonson, D.Graff, J.Sudijona, C.Orme, A.W.Hunt, L.M.Sander, B.J.Orr. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 116 (1994)
169. F.Wu, S.G.Jaloviar, D.E.Savage, M.G.Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3489, 1993

MOLECULAR SIMULATION OF ATOMS AND MOLECULES CHEMICAL INTERACTION WITH SURFACES

A.A.Valuev, A.S.Kaklyugin, G.E.Norman

The Moscow Physical Society

53, Leninskii Prosp., 121019 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-7995

Simulation of surface as an assembly of moving atoms interacting with each other and an impinging particle is considered. Both dynamical (for short time processes) and probabilistic (for long time processes) methods are discussed. The Massey criterion is used to analyze the applicability of adiabatic approximation in molecular dynamics methods. For probabilistic methods the chemical bonds description is developed on the base of Harrison generalized periodical system of the elements. Along with general simulation problems discussed are surface reconstruction, physical and chemical adsorption, cluster-surface interaction, chemical reactions as well as surface modification (deposition, etching, corrosion) resulting from repeated elementary acts.

Bibliography — 169 references.

Received 26th December 1994