

О зависимости времени жизни атомного кластера от интенсивности его теплообмена с окружающей средой

А. И. Подливаев¹⁾, К. П. Катин

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 мая 2010 г.

После переработки 25 мая 2010 г.

Методами молекулярной динамики и Монте-Карло численно исследована термическая устойчивость фуллеренов C_{20} , C_{36} , C_{60} , а также молекулы метана. Показано, что теплообмен атомного кластера с внешним тепловым резервуаром может как способствовать, так и препятствовать образованию дефектов в этом кластере. Определен широкий диапазон температур и давлений, в котором скорость дефектообразования носит существенно неаррениусовский характер. Показано, что время жизни легких кластеров и молекул сильно зависит от контакта с тепловым резервуаром. Для объяснения полученных результатов предложена статистическая модель, основанная на кинетическом уравнении и допускающая аналитическое решение. В рамках данной модели получено обобщение формулы Аррениуса, позволяющее предсказывать время жизни кластеров, находящихся в произвольном тепловом контакте с окружающей средой.

Среднее время жизни атомного кластера τ до его распада или перехода в другой изомер часто описывается законом Аррениуса

$$\tau(T) = \tilde{\xi} e^{E_a/kT}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, E_a – энергия активации распада (изомеризации), T – температура окружающей среды, в тепловом контакте с которой находится кластер, а предэкспонента $\tilde{\xi}$ имеет размерность времени и является величиной, обратной частотному фактору соответствующего процесса. В некоторых подходах эта предэкспонента считается константой (см., например, [1]), но в общем случае она зависит не только от структуры атомного кластера и характерного времени теплообмена τ_{th} между кластером и окружающей средой, но и от температуры, то есть $\tilde{\xi} = \tilde{\xi}(\tau_{th}, T)$ (см., например, [2, 3]).

В случае, когда тепловой контакт между кластером и окружающей средой отсутствует ($\tau_{th} \rightarrow +\infty$), температурная зависимость τ имеет иной, принципиально неаррениусовский характер [4, 5]:

$$\tau_0(E) = \begin{cases} \xi \left(1 - \frac{E_a}{E}\right)^{1-X}, & \text{если } E > E_a \\ +\infty, & \text{если } E \leq E_a \end{cases}, \quad (2)$$

где $E = CT_m$, $E = E_{kin} + E_{pot}$ – сумма кинетической и потенциальной энергий кластера (последняя при этом отсчитывается от энергии равновесного состояния кластера), C – его теплоемкость, T_m – “микроравновесная температура” [6, 7], которая связана

со средним значением кинетической энергии атомов кластера $\langle E_{kin} \rangle$ соотношением: $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2}kT_m X$, где $X = (3N_{at} - 6)$ – число степеней свободы кластера, состоящего из N_{at} атомов с учетом сохранения трех компонент полного импульса и момента импульса.

При увеличении интенсивности теплообмена кластера с окружающей средой зависимость времени жизни, определяемая выражением (2), переходит в зависимость (1). Основной целью настоящей работы является изучение характера трансформации (2) в (1) при понижении времени теплообмена τ_{th} до конечной величины, а также определение соотношения между предэкспонентами $\tilde{\xi}$ и ξ распада термализованного и теплоизолированного кластеров.

При компьютерном моделировании величина τ определяется как среднее время жизни нескольких кластеров, распавшихся при одном и том же значении температуры (для теплоизолированных кластеров – энергии), но при разных начальных распределениях скоростей атомов в этих кластерах. Если число кластеров M_0 достаточно велико, то количество кластеров $M(t)$, не распавшихся к моменту времени t , убывает по экспоненциальному закону: $M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$. При достаточно большом количестве статистических испытаний плотность вероятности n обнаружить кластер в том или ином состоянии может быть описана в рамках кинетического уравнения [8].

Для кластера из N_{at} атомов величина n в общем случае зависит от $6N_{at}$ координат фазового пространства и от времени [8]. Для решения основной задачи данной работы достаточно ограничиться зависимос-

¹⁾ e-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

тью n только от времени t и полной энергии конфигурации E , то есть $M(t) = \int_0^{+\infty} n(E, t) dE$. Определяя кинетическое уравнение, удобно считать, что внесение в систему кластеров происходит не одновременно в момент времени $t = 0$, а непрерывно, с постоянной скоростью I . При этом начальная энергия E_0 кластера равна CT (или CT_m для теплоизолированного кластера). Предполагается также, что время жизни кластера значительно превышает характерный период его собственных колебаний и характерное время внутреннего теплообмена между его нормальными модами. Кинетическое уравнение баланса частиц имеет вид

$$\frac{\partial n(E, t)}{\partial t} = I\delta(E - E_0) - \frac{1}{\tau_0(E)}n(E, t) + \frac{1}{\tau_{th}} \left(-n(E, t) + S(E, T) \int_0^{+\infty} n(E', t) dE' \right), \quad (3)$$

где $E_0 = CT$, $S(E, T)$ – равновесная плотность распределения отдельного термализованного кластера по энергии E при температуре T . Чтобы избежать рассмотрения процессов теплопередачи со стороны окружающей среды отдельным атомам кластера, мы предполагали, как и в работе [9], одновременную термализацию всего кластера, приводящую к тому, что за характерное время τ_{th} неравновесное распределение его состояний с плотностью $n(E, t)$ переходит в равновесное с плотностью $S(E, T)$.

Интересующую нас зависимость среднего времени жизни τ кластера от характерного времени термализации τ_{th} и других параметров можно получить из стационарного решения $n_0(E)$ уравнения (3):

$$0 = I\delta(E - E_0) - \frac{1}{\tau_0(E)}n_0(E, t) + \frac{1}{\tau_{th}} \left(-n_0(E) + S(E, T) \int_0^{+\infty} n_0(E') dE' \right). \quad (4)$$

Для установившегося (стационарного) процесса среднее время жизни τ , полное число кластеров в системе $M(t)|_{t \rightarrow +\infty}$ и скорость I их добавления в систему связаны соотношением

$$\int_0^{+\infty} n_0(E) dE = \tau I. \quad (5)$$

Подставляя (5) в уравнение (4), получаем:

$$n_0(E) = I \frac{S(E, T)\tau + \tau_{th}\delta(E - E_0)}{1 + \tau_{th}/\tau_0(E)}. \quad (6)$$

Интегрируя выражение (6) по E и принимая во внимание, что $\int_0^{+\infty} S(E, T) dE = 1$, получим с учетом (5) искомую зависимость τ от параметров задачи:

$$1/\tau = (1/\tau_{th} + 1/\tau_0(CT)) \int_0^{+\infty} \frac{S(E, T)(1/\tau_0(E))}{1/\tau_{th} + 1/\tau_0(E)} dE. \quad (7)$$

Предэкспонента ξ не зависит от энергии активации, но может зависеть от других параметров, таких как температура [3], массы атомов, характерное время термализации τ_{th} и др. В пределе частых ударов ($1/\tau_{th} \rightarrow +\infty$) распад кластера можно рассматривать как диффузию атомов с некоторым коэффициентом диффузии D из точки метастабильного равновесия через энергетический барьер, отделяющий кластер от продуктов его распада [2, 10]. В этом случае время жизни зависит от величины D . В то же время в пределе $1/\tau_{th} \rightarrow +\infty$ из (7) имеем

$$1/\tau = \int_0^{+\infty} S(E, T)(1/\tau_0(E)) dE. \quad (8)$$

В этом выражении единственным параметром, который может зависеть от D , является предэкспонента ξ в выражении (2). Для дальнейшего достаточно разложить этот параметр в ряд Тейлора до линейного слагаемого по $1/D$. Учитывая, что при броуновском движении коэффициент диффузии пропорционален времени свободного пробега и температуре [8], а время свободного пробега пропорционально времени термализации τ_{th} , имеем $D \sim \tau_{th}T$, и предэкспонента ξ может быть представлена в виде

$$\xi \approx \xi_0 + \xi_1/\tau_{th}T. \quad (9)$$

Мы изучали переход теплоизолированного режима распада в термализованный на примере четырех кластеров: фуллеренов C_{60} , C_{36} , C_{20} и молекулы метана CH_4 . Для фуллеренов C_{60} и C_{36} изучался процесс изомеризации в результате трансформации Стоуна-Уэльса [11]. Для фуллерена C_{20} и молекулы метана CH_4 рассматривался процесс распада. Фуллерен C_{20} является самым легким из всех существующих фуллеренов, поэтому в ряд изучаемых кластеров добавлен метан, что позволяет проследить влияние массы кластера на характер перехода закона (2) в закон (1).

При моделировании фуллеренов использовался ортогональный потенциал сильной связи [12], который хорошо зарекомендовал себя при моделировании как

малых кластеров, так и макроскопических структур углерода (ранее мы с успехом применяли его при исследовании различных характеристик фуллеренов C_{60} , C_{20} и других углеродных систем [13–17]). Для определения времени жизни молекулы CH_4 мы использовали неортогональный метод сильной связи [18], который, хотя и требует в несколько раз больших затрат компьютерных ресурсов, чем ортогональный метод сильной связи, но хорошо зарекомендовал себя при определении энергии активации углеводородных структур [19].

Параметры E_a , ξ_0 и ξ_1 , входящие в выражение (7), определялись путем численного моделирования распада или изомеризации соответствующих кластеров. Энергия активации E_a интересующих нас процессов определялась методом статического моделирования (SM). Первоначально находились стационарные точки потенциала взаимодействия в $(3N_{at} - 6)$ -мерном пространстве обобщенных координат атомов кластера. Эти стационарные точки соответствуют метастабильным и седловым конфигурациям, по энергиям которых определяется высота энергетического барьера, отделяющего исходную конфигурацию от продуктов распада (или ближайшего изомера, если рассматривается процесс изомеризации). Энергия активации изучаемого процесса полагалась равной высоте этого барьера. Детали метода статического моделирования приведены в работе [20]. В общем случае энергия активации может не совпадать с высотой барьера, однако в фуллеренах это совпадение имеет место (см., например, [21]). Аналогичную картину мы наблюдали также в метане.

Определение времени жизни кластеров при различных значениях температуры и интенсивности теплообмена проводилось методом молекулярной динамики (MD) и/или комбинированным методом молекулярной динамики и Монте-Карло (MDMC). Метод MD использовался при таких температурах, для которых время жизни кластера не превышало нескольких наносекунд. При этом уравнения Ньютона, описывающие движение атомов кластера, решались численно методом скоростей Верле (velocity Verlet method [22]). Теплообмен с окружающей средой моделировался случайными столкновениями атомов кластера с атомами буферного газа, аналогично работе [9]. В настоящей работе нас интересовал широкий интервал значений времени термализации τ_{th} кластера от 10^{-16} с до 1 с. Синтез фуллеренов проводится при давлении буферного газа (гелия или аргона), обеспечивающего величину $\tau_{th} \approx 10^{-8}$ с [23], а быструю термализацию с характерным временем $\tau_{th} = 10^{-14} - 10^{-16}$ с можно получить при тепло-

вом контакте кластера с кристаллической подложкой. Метод MD позволяет определить время жизни (или изомеризации) кластера при любой (в том числе нулевой) интенсивности теплообмена кластера с окружающей средой, однако из-за больших затрат компьютерных ресурсов он применим только при достаточно высоких температурах, для которых время жизни невелико (~ 1 нс). Численное определение времени жизни кластеров в области низких температур, при которых время жизни ~ 1 с, проводилось методом MDMC [21], применимым при достаточно высокой интенсивности теплообмена, когда величина τ_{th} сопоставима с минимальным периодом собственных колебаний фуллерена, который в приближении сильной связи составляет 24 и 20 фс для C_{20} и C_{60} соответственно. В своей совокупности методы MD и MDMC позволяют исследовать всю интересующую нас область температур и интенсивностей теплообмена.

Для сопоставления средних времен жизни кластеров, полученных путем численного моделирования, с выражением (7), теплоемкости кластеров C и плотности распределения $S(E, T)$ определялись в рамках гармонического приближения:

$$S(E, T) = \frac{1}{X!(kT)^{X+1}} E^X e^{-E/kT}, \quad C = kX. \quad (10)$$

Приближение (10) обосновано результатами работы [24], где было показано, что плотность распределения энергии в фуллерене C_{20} , рассчитанная в рамках модели сильной связи, практически не отличается от выражения (10).

Параметры E_a , ξ_0 и ξ_1 для фуллеренов C_{20} , C_{36} , C_{60} и молекулы метана CH_4 представлены в таблице. Энергии активации E_a определялись методом SM с относительной точностью $\varepsilon \sim 10^{-4}$. Величина ξ_0 определялась как сопоставлением выражения (2) с временем жизни, полученным методом MD в теплоизолированных кластерах, так и сопоставлением выражения (7) с временем жизни, полученным методами MDMC и MD в термализованных кластерах. Величина ξ_1 определялась сопоставлением выражения (7) с временем жизни, полученным методом MDMC и MD в термализованных кластерах. Количество численных расчетов N_{var} , определяющих статистическую погрешность величин ξ_0 и ξ_1 , также приведено в таблице.

Из данных таблицы видно, что величина $\tilde{\xi}$, определенная методом MD в теплоизолированных кластерах, с точностью до статистической погрешности совпадает с величиной ξ_0 , определенной методом MDMC для кластеров, имеющих контакт с тепловым

Энергии активации E_a , предэкспонента ξ и параметры ξ_0 и ξ_1 предэкспоненты распада (изомеризации) фуллеренов C_{20} , C_{36} , C_{60} и молекулы метана

	E_a , эВ Метод	ξ , с ($1/\tau_{th}=0$) Метод (N_{var})	ξ_0 , с ($1/\tau_{th} \neq 0$) Метод (N_{var})	ξ_1 , с ² К ($1/\tau_{th} \neq 0$) Метод (N_{var})
C_{60}	6.48 SM	$10^{-17.31 \pm 0.91}$ MD(40)	$10^{-17.17 \pm 0.26}$ MDMC(16)	$10^{-36.13 \pm 1.17}$ MDMC(16)
C_{36}	5.74 SM	$10^{-15.72 \pm 0.82}$ MD(40)	$10^{-15.58 \pm 0.19}$ MDMC(24)	$10^{-35.33 \pm 0.87}$ MDMC(24)
C_{20}	5.00 SM	$10^{-17.60 \pm 0.83}$ MD(40)	$10^{-17.46 \pm 0.14}$ MDMC(24)	$10^{-35.21 \pm 0.79}$ MDMC(24)
CH_4	3.55 SM	$10^{-16.42 \pm 0.88}$ MD(100)	$10^{-16.34 \pm 0.02}$ MD(4000)	$10^{-34.69 \pm 0.43}$ MD(4000)

резервуаром. Это говорит как о достоверности подхода MDMC, так и об адекватности аналитической зависимости (7). Более высокая точность определения величин ξ_0 методом MDMC по сравнению с методом MD обусловлена более широким интервалом температур, доступным MDMC.

Отметим различие зависимости времени жизни от интенсивности теплообмена для молекулы метана и для фуллеренов. Из выражения (7) следует, что при достаточно низких температурах время жизни теплоизолированного кластера обращается в бесконечность: $\tau(\tau_{th}, T)|_{1/\tau_{th}=0} = \infty$ при $T < T_c$, $T_c = E_a/kX$ (поскольку кластер теплоизолирован, имеется в виду микроканоническая температура). Величина T_c для молекулы метана и фуллеренов C_{20} , C_{36} , C_{60} равна, соответственно, 4576, 1074, 653 и 432 К. Таким образом, при обычных температурах нефтехимических реакций $T \sim 800$ К зависимость времени жизни молекулы метана от интенсивности ее теплообмена всегда имеет немонотонный характер. Эта зависимость для различных температур представлена на рис.1. Из этого рисунка видно, что вне зависимости от температуры, молекула метана наименее устойчива при характерном времени теплообмена с окружающей средой $\tau_{th} \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ с.

Для сравнительно тяжелых фуллеренов форма зависимости времени жизни от интенсивности теплообмена несколько иная. На рис.2 представлена зависимость $\tau(\tau_{th}, T)$ для фуллерена C_{20} . Сопоставление рис.1 и 2 показывает, что для фуллерена C_{20} уменьшение времени жизни с ростом интенсивности теплообмена не столь велико, минимум более мелкий и скорее напоминает плато, то есть в широком диапазоне значений τ_{th} время жизни фуллерена не зависит от этого параметра. Для фуллеренов C_{36} и C_{60} эта тенденция только усиливается, что объясняется

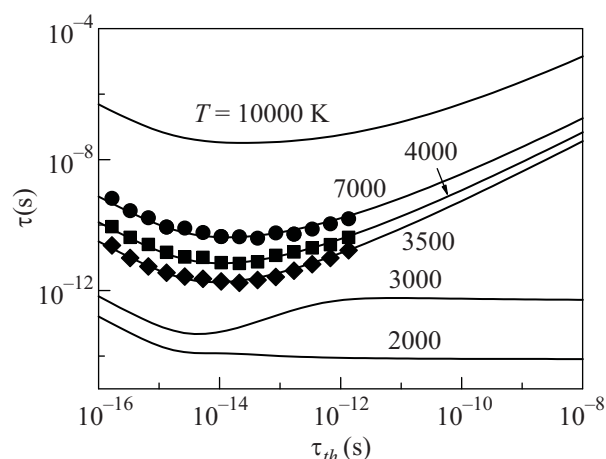


Рис.1. Зависимость времени жизни молекулы метана τ от характерного времени τ_{th} ее теплообмена с термостатом при различных температурах. Кривые 1–6 соответствуют теоретической зависимости (7) при указанных температурах. Кружки, квадраты и ромбы – результаты численных расчетов при температурах 4000, 3500, 3000 К. Каждый кружок (квадрат, ромб) – результат усреднения по 100 независимым расчетам. Оси изображены в логарифмическом масштабе

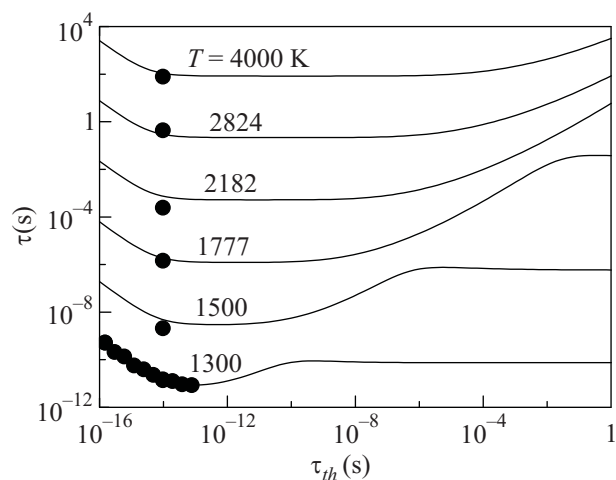


Рис.2. Зависимость времени жизни τ фуллерена C_{20} от характерного времени τ_{th} его теплообмена с термостатом при различных температурах. Кривые 1–6 соответствуют теоретической зависимости (7) при указанных температурах 4000, 2824, 2182, 1777, 1500 и 1300 К. Кружки – результаты численных расчетов. Каждый кружок – результат усреднения по 16 независимым расчетам. Оси изображены в логарифмическом масштабе

тем, что кластеры с большим числом атомов сами являются тепловыми резервуарами, и процессы дефектообразования в них значительно слабее зависят от взаимодействия с окружающей средой.

В заключение отметим, что представленная в настоящей работе зависимость времени жизни кластеров от условий теплообмена более универсальна, чем предшествующие приближения. Однако и ее область применимости ограничена предположением о постоянстве теплоемкости кластера и его квазигармоническом поведении вплоть до момента распада. В дальнейшем было бы интересно обобщить данный подход на случай молекулы с ярко выраженными ангармоническими колебаниями.

Авторы признательны Л. А. Опену за полезные обсуждения и критические замечания.

1. Y. Hidaka, T. Nakamura, H. Tanaka et al., *Int. J. Chem. Kin.* **22**, 701 (1995).
2. Е. В. Ступоченко, М. Н. Сафарян, *Теоретическая и экспериментальная химия* **2**, 783 (1966).
3. X.-J. Han, Y. Wang, Z.-Z. Lin et al., *J. Chem. Phys.* **132**, 064103 (2010).
4. M. J. López and J. Jellinek, *Phys. Rev. A* **50**, 1445 (1994).
5. O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1617 (1928).
6. C. Hu and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
7. J. Jellinek and A. Goldberg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2570 (2000).
8. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, М.: Наука, 1979.
9. P. Attard, *J. Chem. Phys.* **116**, 9616 (2002).
10. H. A. Kramers, *Physika* **7**, 284 (1940).
11. A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
12. С. Н. Xu, С. Z. Wang, С. Т. Chan, and К. М. Но, *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 6047 (1992).
13. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **47**, 751 (2005).
14. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
15. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 217 (2006).
16. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
17. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
18. M. M. Maslov, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Lett. A* **373**, 1651 (2009).
19. М. М. Маслов, Д. А. Лобанов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **51**, 609 (2009).
20. V. F. Elesin, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **11**, 91 (2000).
21. К. П. Катин, А. И. Подливаев, *ФТТ* **52**, 407 (2010).
22. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
23. Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский и др., *Фуллерены*, М.: Экзамен, 2005.
24. А. И. Подливаев, К. П. Катин, *Научн.-техн. вед. СПГПУ (физ.-мат. серия)* **83**, 24 (2009).