

12,16

О формуле Виньярда для предэкспоненциального множителя в законе Аррениуса

© М.М. Маслов, Л.А. Опенов, А.И. Подливаев

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: Mike.Maslov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2013 г.)

На примере нескольких типичных термоактивированных процессов в атомных кластерах, органических молекулах и наноструктурах показано, что расчеты соответствующих предэкспоненциальных множителей в законе Аррениуса по формуле Виньярда хорошо согласуются с данными молекулярной динамики для температурных зависимостей характерных времен этих процессов. Такой „статический подход“ (вкпе с определением энергии активации из анализа гиперповерхности потенциальной энергии) позволяет получить информацию о кинетических характеристиках системы, не прибегая к требующему больших затрат компьютерных ресурсов численному моделированию ее временной эволюции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00561).

1. Введение

Для описания температурной зависимости скорости k протекания того или иного термоактивированного процесса в твердых телах и атомных кластерах (диффузия, распад, изомеризация и пр. [1–4]) широко используется закон Аррениуса

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации (минимальная энергия, которую нужно сообщить системе для преодоления энергетического барьера на соответствующем пути реакции), A — частотный фактор с размерностью s^{-1} . При компьютерном моделировании зависимость $k(T)$ можно найти, используя метод молекулярной динамики и непосредственно определяя характерное время данного процесса $\tau = k^{-1}$ при различных температурах [2,5–9]. Например, при распаде кластера величина τ представляет собой время полной и необратимой утраты исходной структуры [2,5,6], а при изомеризации — время перехода в изомер с другой атомной конфигурацией [7,9]. В обоих случаях τ фактически представляет собой время жизни (либо кластера как такового, либо его изомера). В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены данные „компьютерного эксперимента“ для времени жизни неклассического фуллера C_{46} [9]. Видно, что в достаточно широком диапазоне температур зависимость логарифма τ от обратной температуры хорошо аппроксимируется прямой линией — в соответствии с законом Аррениуса (1). По углу наклона этой прямой можно определить энергию активации, а по точке ее пересечения с осью ординат — частотный фактор (в данном случае $E_a = 3.1 \pm 0.2$ eV, $A = 10^{16.0 \pm 0.3} s^{-1}$ [9]).

Заметим, однако, что „динамический подход“ к моделированию термоактивированных процессов имеет

существенный недостаток: он требует очень больших затрат компьютерных ресурсов. По этой причине, например, *ab initio* молекулярная динамика позволяет проследить за эволюцией системы из ~ 100 атомов лишь в течение весьма непродолжительного времени ~ 1 ps [10], которого недостаточно для набора необходимой статистики и определения температурной зависимости τ . Даже при использовании упрощенных моделей межатомного взаимодействия [11,12] требуются очень длительные расчеты [2,5,6,9] (особенно при низких тем-

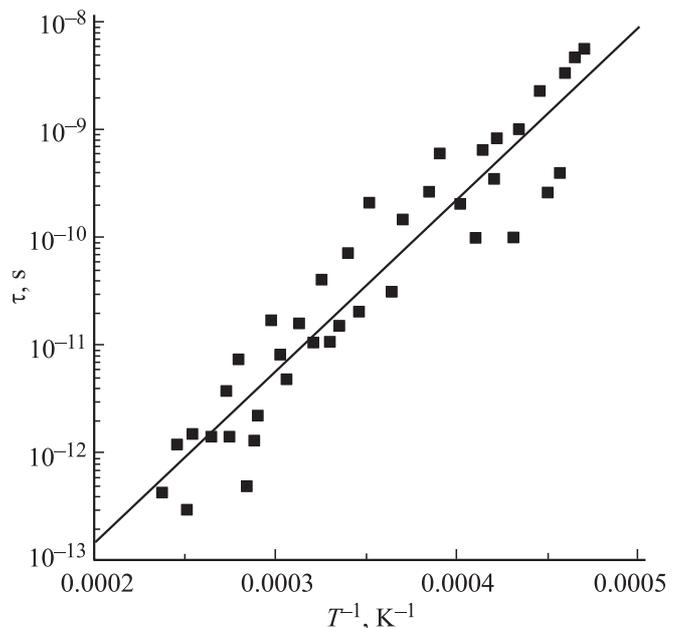


Рис. 1. Зависимость времени жизни τ неклассического фуллера C_{46} до момента его изомеризации (в логарифмическом масштабе) от обратной температуры T^{-1} . Точки — результаты компьютерного моделирования, сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

пературах, когда величина τ экспоненциально велика, см. выражение (1)), поэтому задача определения $\tau(T)$ становится чрезвычайно трудоемкой (а зачастую и вообще невыполнимой) с чисто технической точки зрения.

Альтернативой динамическому подходу является статическое моделирование: определение значений E_a и A в формуле (1) путем анализа зависимости потенциальной энергии системы E_{pot} от координат \mathbf{R}_i составляющих ее атомов в окрестностях локального минимума E_{pot} (отвечающего исходной конфигурации) и ближайшего к нему локального максимума, которому соответствует седловая точка гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$. При этом энергию активации E_a полагают равной высоте соответствующего энергетического барьера, а частотный фактор A рассчитывают по формуле Виньярда (Vineyard) [13], которая для N -атомного кластера имеет вид

$$A = \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-7} \nu'_i}, \quad (2)$$

где ν_i — собственные частоты колебаний кластера в состоянии, отвечающем минимуму E_{pot} по всем $3N - 6$ нормальным координатам, а ν'_i — частоты колебаний в седловой точке, соответствующей максимуму E_{pot} по одной нормальной координате и минимуму по всем остальным (так как одна из $3N - 6$ частот ν'_i является мнимой, она не входит в знаменатель выражения (2) для A). При моделировании макроскопического образца N -атомной сверхъядчейкой с периодическими граничными условиями число ненулевых действительных частот ν_i и ν'_i в формуле (2) равно $3N - 3$ и $3N - 4$ соответственно [14].

Поскольку при статическом моделировании энергию активации (высоту барьера) определить значительно проще, чем частотный фактор, последний зачастую вообще не вычисляют, а просто полагают равным (или близким) характерной частоте f атомных колебаний, т.е. принимают $A \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [15]. Если следовать такой логике, то величина A заведомо не может превышать некоторую максимальную частоту, которая для большинства твердых тел и кластеров с ковалентными межатомными связями составляет $f_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

В литературе можно найти много примеров термоактивированных процессов, для которых $A \gg f_{\text{max}}$. Например, при диффузии атомов по поверхности $\text{Cu}(100)$ величина A превышает 10^{15} s^{-1} [3], а для термической фрагментации фуллерена C_{60} как теория, так и эксперимент дают $A \approx 10^{20} \text{ s}^{-1}$ [5,16–18]. В последнем случае, конечно, можно возразить, что фрагментация кластера не является элементарным процессом, а происходит в несколько этапов. Тем не менее представляется достаточно очевидным, что для многочастичной физической системы частотный фактор, согласно формуле (2), не сводится к какой-то одной частоте, а определяется конкретным видом функции $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ большого числа

переменных, причем не только в ее минимуме, но и в локальном максимуме. Из формулы (2), в частности, следует, что причиной большой величины A может быть наличие почти плоских участков гиперповерхности $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ в окрестности седловой точки, в результате чего одна или несколько частот ν'_i в знаменателе формулы (2) очень малы.

Возникает вопрос: согласуется ли величина A , рассчитанная по формуле (2), с частотным фактором, найденным путем непосредственного определения температурной зависимости времени жизни методом молекулярной динамики? Целью настоящей работы является сравнительный анализ данных статического и динамического моделирования нескольких типичных термоактивированных процессов. Как показано далее, в пределах погрешности „компьютерного эксперимента“ оба подхода приводят к практически одинаковым результатам.

2. Методы расчета

В настоящей работе мы ограничиваемся рассмотрением углеродных и углеводородных систем. Для них развиты эффективные методы сильной связи (ортогональный [11] и неортогональный [12]), которые хоть и уступают по точности *ab initio* методикам, но зато гораздо менее требовательны к компьютерным ресурсам и поэтому при статическом моделировании позволяют детально исследовать функцию $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ для систем из 100–1000 атомов, а при динамическом изучить эволюцию системы из 10–100 атомов в течение достаточно длительного (по атомным меркам) времени 10 ns–1 μs . Для структурных и энергетических характеристик кластеров (в том числе фуллеренов), молекул и макроскопических объектов (графен, графан) эти методы дают значения, неплохо согласующиеся с расчетами из первых принципов и экспериментом [12].

При динамическом моделировании мы определяли частотный фактор A путем анализа температурной зависимости времени жизни τ , найденной методом молекулярной динамики, как в приведенном выше примере (рис. 1). Мы использовали зависимости $\tau(T)$, полученные нами ранее для ряда типичных термоактивированных процессов [6–9]. В каждом случае шаг по времени составлял менее 1 fs, а результаты представлялись в виде компьютерной анимации, что позволяло нам, во-первых, с хорошей точностью определять время жизни при различных температурах, а во-вторых, находить атомные конфигурации, отвечающие седловым точкам E_{pot} (детали метода см. в [9,19]).

При статическом моделировании для расчета частотного фактора по формуле (2) мы определяли частоты ν_i и ν'_i путем диагонализации гессиана — матрицы вторых производных $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ — по координатам атомов в минимуме и седловой точке соответственно (использовались конфигурации, найденные при динамическом

моделировании). Нулевые частоты, отвечающие вращательным и/или поступательным степеням свободы, при этом не принимались во внимание.

3. Результаты и их обсуждение

Мы сравнили данные динамического и статического моделирования различных термоактивированных процессов, имеющих место в кубане C_8H_8 , неклассическом фуллерене C_{46} , фуллерене C_{60} и графене. Далее приведены результаты, полученные для каждой из этих систем.

3.1. Кубан C_8H_8 . В кубане C_8H_8 [20] атомы углерода находятся в вершинах куба, поэтому ковалентные связи C–C образуют нехарактерный для углеродных систем угол 90° , что невыгодно с энергетической точки зрения. Атомы водорода, расположенные на главных диагоналях куба, стабилизируют изображенную на рис. 2 атомную конфигурацию, отвечающую не глобальному, а локальному минимуму потенциальной энергии как функции координат атомов. Хотя кубан и является метастабильным кластером, он достаточно устойчив: сохраняет свою структуру при температурах значительно выше комнатной и даже может образовывать молекулярный кристалл — твердый кубан $s-C_8H_8$ с температурой плавления около 400 К [21]. Причина такой устойчивости заключается в большой величине энергии активации распада кубана $E_a = 1.9 \pm 0.1$ eV [6].

Распад кубана чаще всего начинается с термоактивированного перехода в изомер *син*-трициклооктадиен, который быстро (за время 0.1–1 ps) трансформируется либо в циклооктатетраен, либо в бициклооктатриен [6]. При моделировании временной эволюции нагретого кубана мы ни разу не наблюдали переходов этих изомеров обратно в кубан, т.е. изомеризация кубана фактически эквивалентна его распаду (конечными продуктами при этом обычно являются молекулы бензола и ацетилена). Частотный фактор, определенный по температурной зависимости времени жизни кубана до момента его изомеризации/распада, составил $A = 10^{16.0 \pm 0.4} s^{-1}$ [6].

Прежде чем сравнивать эту величину A с расчетами по формуле (2), заметим, что данная формула определяет частотный фактор в скорости (1) термоактивированного процесса лишь для одного из возможных каналов. Даже если ограничиваться рассмотрением только наиболее вероятных (имеющих наименьшую энергию активации) путей перехода, то все равно нужно принимать во внимание, что вследствие наличия у системы определенной симметрии таких путей может быть несколько. Поскольку изомеризация/распад кубана C_8H_8 происходит при разрыве любой из двенадцати эквивалентных связей C–C, частотный фактор в полной скорости изомеризации/распада (а именно она определяется при динамическом моделировании) будет в 12 раз больше, чем вычисленный по формуле (2) для одного канала. Следовательно, результат вычисления по

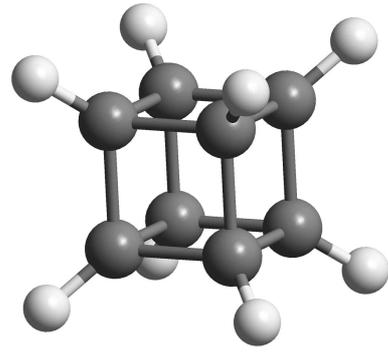


Рис. 2. Кубан C_8H_8 . Темные шары — атомы углерода, светлые шары — атомы водорода.

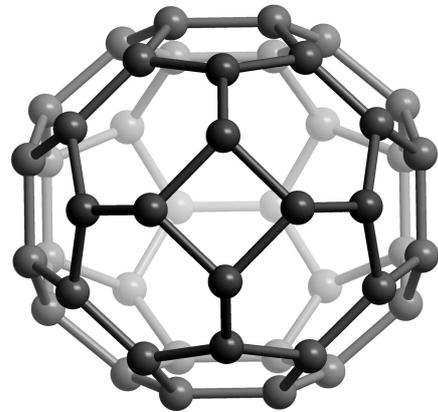


Рис. 3. Неклассический фуллерен C_{46} .

формуле (2) нужно умножить на „коэффициент вырождения“ $g = 12$. В результате получим $A = 10^{16.48} s^{-1}$, что хорошо согласуется с данными молекулярной динамики.

3.2. Неклассический фуллерен C_{46} . В неклассическом фуллерене C_{46} ковалентные связи C–C образуют не только пяти- и шестиугольники, как в обычных фуллеренах, но еще и квадрат (рис. 3). Теория предсказывает [22], что такой изомер термодинамически более устойчив, чем его классический аналог, и является исключением из общего правила об энергетической нестабильности неклассических фуллеренов. Согласно данным молекулярной динамики [9], распад этого кластера начинается с разрыва одной из образующих квадрат связей C–C, в результате чего сначала формируется восьмиугольное „окно“, а затем происходит быстрый (за время ~ 1 ps) переход в классический изомер. Поскольку исходная атомная конфигурация в дальнейшем уже не восстанавливается, время изомеризации неклассического фуллерена C_{46} фактически является и его временем жизни τ (при этом кластер может еще долго сохранять сферообразную форму, т.е. изомеризация не ведет к распаду, как в рассмотренном выше случае кубана C_8H_8).

Из найденной путем динамического моделирования температурной зависимости τ (рис. 1) сле-

Физический объект	Процесс	Энергия активации E_a , eV (ДМ)	Высота барьера U , eV (СМ)	Частотный фактор A , s ⁻¹	
				ДМ	СМ
Кубан C ₈ H ₈ (рис. 2)	Изомеризация/распад	1.9 ± 0.1	1.6	10 ^{16.0±0.4}	10 ^{16.48}
Неклассический фуллерен C ₄₆ (рис. 3)	Изомеризация	3.1 ± 0.2	2.9	10 ^{16.0±0.3}	10 ^{16.13}
Фуллерен C ₆₀ (рис. 4)	≪ ≪	6.3 ± 0.4	6.5	10 ^{17.3±0.6}	10 ^{17.06}
Графон (рис. 5)	Миграция	0.05 ± 0.01	0.058	10 ^{13.5±0.1}	10 ^{13.7}

Примечание. ДМ — динамическое моделирование (непосредственное определение температурной зависимости времени жизни методом молекулярной динамики), СМ — статическое моделирование (анализ гиперповерхности потенциальной энергии, формула Виньярда).

дует, что частотный фактор для процесса изомеризации неклассического фуллерена C₄₆ составляет $A = 10^{16.0 \pm 0.3} \text{ s}^{-1}$ [9]. Расчеты по формуле (2) приводят к величине $A = 10^{16.13} \text{ s}^{-1}$, где учтено, что „коэффициент изомеризации“ g в данном случае равен четырем — по числу связей С–С, которые могут разрываться при изомеризации. Таким образом, наблюдается прекрасное согласие статического подхода с данными молекулярной динамики.

3.3. Фуллерен C₆₀. В фуллерене C₆₀ связи С–С образуют двадцать шестиугольников и двенадцать изолированных друг от друга пятиугольников [23]. При нагреве этого кластера [5] дефектообразование начинается с трансформации Стоуна–Уэльса (Stone–Wales, SW) [24], которая заключается в повороте одной из общих для шестиугольников связи С–С на угол 90°. В результате образуется изомер с двумя парами смежных пятиугольников (рис. 4), и энергия повышается на ~ 1.4 eV. Этот изомер является долгоживущим и даже может переходить обратно в идеальный фуллерен (утрата фуллереном C₆₀ сфероидальной формы происходит лишь после накопления достаточно большого количества дефектов SW наряду с дефектами другого типа [5]). Высота энергетического барьера на пути трансформации SW составляет около 6.5 eV [25]. Отвечающая этому барьеру седловая точка $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ соответствует повороту связи С–С на угол 45°.

Из найденной методом молекулярной динамики температурной зависимости времени изомеризации фуллерена C₆₀ по этому каналу следует, что частотный фактор процесса изомеризации составляет $A = 10^{17.3 \pm 0.6} \text{ s}^{-1}$ [7]. Расчет по формуле (2) с учетом „коэффициента вырождения“ $g = 60$ (каждая из тридцати общих для шестиугольников связей С–С при трансформации SW может поворачиваться в двух направлениях) приводит к значению $A = 10^{17.06} \text{ s}^{-1}$, что находится в полном согласии с данными динамического моделирования.

3.4. Графон. Графон [26] представляет собой графен [27], с одной стороны которого на каждом втором атоме углерода адсорбированы атомы водорода (рис. 5). Согласно теории [26], он является магнитным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 0.5 \text{ eV}$. Практическому использованию графона препятствует его термическая неустойчивость, обуслов-

ленная очень низкой энергией активации перескоков атомов водорода между соседними атомами углерода: $E_a = 0.05 \pm 0.01 \text{ eV}$ [8]. Миграция водорода приводит к искажению структуры графона и неконтролируемому изменению его магнитных характеристик.

В координатном пространстве седловые точки $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$, определяющие энергетические барьеры $U = 0.058 \text{ eV}$ для миграции водорода, расположены примерно посередине между атомами углерода, т. е. между

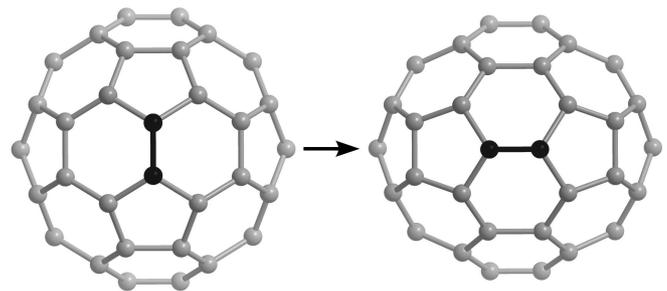


Рис. 4. Трансформация Стоуна–Уэльса в фуллерене C₆₀. Черным цветом выделена связь С–С, которая при трансформации поворачивается на угол 90°. Для наглядности атомы и связи дальнего плана не изображены.

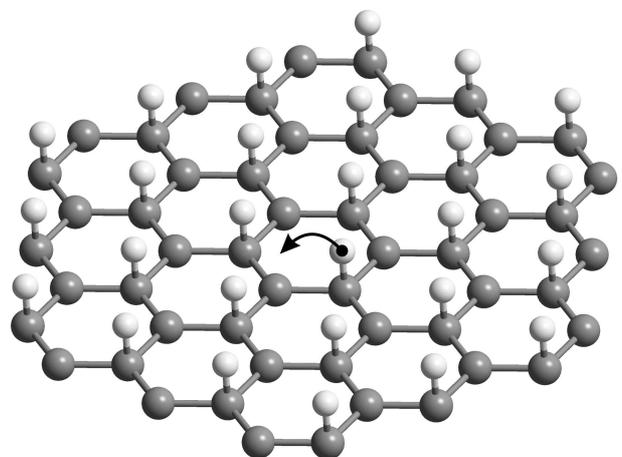


Рис. 5. Фрагмент графона. Темные шары — атомы углерода, светлые шары — атомы водорода. Стрелкой показано направление возможного перескока (миграции) одного из атомов водорода.

локальными минимумами $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$. Расчет по формуле (2) дает для частотного фактора процесса миграции значение $A = 10^{13.7} \text{ s}^{-1}$, что практически совпадает с величиной $A = 10^{13.5 \pm 0.1} \text{ s}^{-1}$, полученной путем динамического моделирования [8].

Все представленные выше результаты суммированы в таблице. Видно очень хорошее количественное (в пределах статистической ошибки) согласие данных статического и динамического моделирования для частотного фактора A в законе Аррениуса (1). Обращает на себя внимание, что это согласие имеет место в очень широком диапазоне значений A (четыре порядка величины), т. е. формула Виньярда (2) применима для описания как „медленных“, так и „быстрых“ процессов.

Из таблицы также видно, что для всех рассмотренных термоактивированных процессов значения энергии активации E_a (определяемой, как и частотный фактор, по температурной зависимости характерного времени процесса) согласуются с соответствующими высотами энергетических барьеров U , которые находятся путем статического моделирования. Это обычно имеет место в том случае, когда процесс протекает преимущественно по одному каналу. При наличии нескольких каналов скорость процесса определяется суммой слагаемых типа (1).

Отметим, что хорошее согласие данных динамического и статического моделирования мы наблюдали и при исследовании термической устойчивости других систем, например фуллерена C_{20} [28], азотного кубана N_8 [29], метилкубана C_9H_{10} [30] и пр.

4. Заключение

Главный результат настоящей работы заключается в демонстрации того факта, что рассчитанные по формуле Виньярда частотные факторы типичных термоактивированных процессов хорошо согласуются с данными непосредственного численного моделирования временной эволюции системы методом молекулярной динамики. Поскольку энергия активации, входящая в закон Аррениуса для скорости протекания процесса, обычно близка к высоте соответствующего энергетического барьера, ее, как и частотный фактор, можно определить с помощью анализа гиперповерхности потенциальной энергии. Таким образом, „статический подход“ позволяет находить температурные зависимости характерных времен различных термоактивированных процессов, не прибегая к длительному и требующему больших затрат компьютерных ресурсов (а иногда и просто неосуществимому) моделированию динамики системы в режиме реального времени.

Недостатком статического подхода является отсутствие априорной информации о путях эволюции системы при нагревании, а значит, и об атомных конфигурациях, отвечающих седловым точкам потенциальной энергии. В некоторых случаях конфигурации можно

определить из соображений симметрии, но это удается сделать не всегда, особенно если в переходном процессе (распаде, изомеризации и пр.) участвует большая группа атомов. Выход заключается в комбинации динамического и статического моделирования: сначала исследовать динамику системы при высокой температуре и определить основные пути перехода и встречающиеся на этих путях атомные конфигурации, затем проанализировать гиперповерхность потенциальной энергии в окрестности найденных метастабильных и седловых конфигураций, найти высоты энергетических барьеров и рассчитать соответствующие частотные факторы.

Задача существенно усложняется, если термоактивированный процесс может протекать по большому числу различных каналов, что имеет место, например, при изомеризации кластеров с низкой симметрией. В этом случае следует либо ограничиться рассмотрением лишь части каналов (в ущерб точности), либо использовать только динамическое моделирование (ценой больших затрат компьютерного времени). Всякий раз при выборе оптимальной стратегии нужно учитывать как специфику физической системы, так и особенности изучаемого процесса.

Список литературы

- [1] C. Wert, C. Zener. *Phys. Rev.* **76**, 1169 (1949).
- [2] М.М. Маслов. *Хим. физика* **29**, 92 (2010).
- [3] F. Montalenti, A.F. Voter. *Phys. Status Solidi B* **226**, 21 (2001).
- [4] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **54**, 1417 (2012).
- [5] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
- [6] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **51**, 609 (2009).
- [7] А.И. Подливаев, К.П. Катин. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 54 (2010).
- [8] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТП* **45**, 988 (2011).
- [9] L.A. Openov, A.I. Podlivaev, M.M. Maslov. *Phys. Lett. A* **376**, 3146 (2012).
- [10] X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su. *J. Appl. Phys.* **112**, 074 315 (2012).
- [11] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 6047 (1992).
- [12] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [13] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [14] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **55**, 2464 (2013).
- [15] A. Santana, A.M. Popov, E. Bichoutskaia. *Chem. Phys. Lett.* **557**, 80 (2013).
- [16] C. Lifshitz. *Int. J. Mass Spectrometry* **198**, 1 (2000).
- [17] S. Tomita, J.U. Andersen, K. Hansen, P. Hvelplund. *Chem. Phys. Lett.* **382**, 120 (2003).
- [18] K. Hansen, E.E.B. Campbell, O. Echt. *Int. J. Mass Spectrometry* **252**, 79 (2006).
- [19] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **53**, 2403 (2011).
- [20] P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 962 (1964).
- [21] M.A. White, R.E. Wasylshen, P.E. Eaton, Y. Xiong, K. Pramod, N. Nodari. *J. Phys. Chem.* **96**, 421 (1992).

- [22] J. An, L.-H. Gan, X. Fan, F. Pan. Chem. Phys. Lett. **511**, 351 (2011).
- [23] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
- [24] A.J. Stone, D.J. Wales. Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
- [25] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
- [26] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X.S. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. Nano Lett. **9**, 3867 (2009).
- [27] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science **306**, 666 (2004).
- [28] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **47**, 751 (2005).
- [29] Л.А. Опенов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев. ФТТ **52**, 187 (2010).
- [30] М.М. Маслов. Хим. физика **28**, 43 (2009).