

## О температурной зависимости времени жизни теплоизолированных метастабильных кластеров

© Л.А. Опенев, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет),  
Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2009 г.)

Методом молекулярной динамики рассчитана температурная зависимость времени жизни теплоизолированного метастабильного кубана  $N_8$  до момента его распада на молекулы  $N_2$ . Показано, что эта зависимость существенно отличается от аррениусовской. На основе статистического анализа полученных результатов доказана применимость теории конечного теплового резервуара к описанию теплоизолированных атомных кластеров.

Работа выполнена в рамках реализации проекта ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы (Государственный контракт № П416).

Моделирование временной эволюции атомных кластеров при высоких температурах представляет интерес по ряду причин. Так, проанализировав характер искажения структуры кластера и определив продукты его распада, можно судить соответственно о механизме заключительной стадии процесса формирования кластера и о возможном наборе исходных веществ для его синтеза. Например, при нагреве фуллерена  $C_{60}$  на его „поверхности“ за счет трансформаций Стоуна–Уэльса образуются дефекты, и за счет точно таких же (только идущих в обратном порядке) трансформаций происходит формирование фуллерена из первоначально дефектного кластера  $C_{60}$  [1,2], а распад углеводородного кубана  $C_8H_8$  на молекулы бензола и ацетилена наводит на мысль об использовании данных веществ при синтезе кубана (с применением катализаторов для увеличения скорости обратной реакции) [3].

Основной характеристикой, определяющей термическую устойчивость метастабильного кластера, является энергия активации его распада (или перехода в другой изомер)  $E_\alpha$ . Если высота минимального из препятствующих распаду энергетических барьеров равна  $U$ , то  $E_\alpha > U$ . Если же существует единственный канал распада, то  $E_\alpha = U$ . Экспериментальную величину  $E_\alpha$  находят [4], измеряя время жизни кластера  $\tau$  при различных температурах  $T$  и используют формулу Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \exp(-E_\alpha/k_B T), \quad (1)$$

где  $A$  — частотный фактор,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Теоретически зависимость  $\tau$  от  $T$  можно в принципе определить путем численного моделирования „жизни“ кластера методом молекулярной динамики („компьютерный эксперимент“).

Следует, однако, иметь в виду, что формула (1) справедлива лишь в случае, когда кластер находится в тепловом равновесии с окружением (является термализованным). В эксперименте тепловой контакт обеспечивают, например, помещая кластеры в нагретый до определенной температуры „буферный газ“ (как правило,

гелий) [4]. В теории же для описания термализованных кластеров используют канонический NVT-ансамбль. Но часто встречаются ситуации, в которых распад кластера происходит настолько быстро, что его тепловое равновесие с окружением не успевает установиться. Это имеет место, например, при фотофрагментации, когда возбужденные лазерным импульсом кластеры не испытывают взаимных столкновений в течение времени  $t < 1 \mu s$ , необходимого для их распада. В этом случае для моделирования динамики кластера используется микроканонический NVE-ансамбль [5], и полная энергия кластера  $E = E_{kin} + E_{pot}$  (сумма кинетической и потенциальной энергий) остается постоянной в процессе его эволюции. Роль температуры здесь играет так называемая „микроканоническая“ (или „динамическая“) температура  $T_m$ , которая является мерой кинетической энергии относительного движения атомов в кластере, который как целое покоится и не вращается (т.е. фактически мерой энергии возбуждения кластера), и вычисляется по формуле [6,7]  $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T_m (3n - 6)$ , где  $\langle E_{kin} \rangle$  — усредненная по микроканоническому ансамблю (или по времени) кинетическая энергия кластера,  $n$  — число атомов в нем.

Возникает вопрос: можно ли для определения энергии активации распада теплоизолированного кластера использовать формулу (1), просто заменив в ней  $T$  на  $T_m$ ? Согласно так называемой теории ограниченного теплового резервуара [8,9], в которой сам кластер играет роль резервуара для степени свободы вдоль приводящей к распаду координаты реакции, это возможно. Но с одной оговоркой: вместо  $T_m$  в этой формуле должна фигурировать величина  $T^* = T_m - E_\alpha/2C$ , где  $C = (3n - 6)k_B$  — теплоемкость кластера.

Для экспериментальной проверки этого утверждения необходимо, во-первых, быть уверенным в том, что существует единственный канал распада кластера (в противном случае зависимость  $\tau$  от  $T$  и соответственно  $\tau$  от  $T_m$  становится более сложной), а во-вторых — знать величину  $E_\alpha$  для распада по этому каналу. Од-

нако у кластера обычно имеется несколько каналов распада (иногда — совершенно различных [10]), и даже если распад происходит преимущественно по какому-то одному из них, то соответствующая этому каналу энергия активации заранее не известна. Поскольку для кластеров средних размеров и при температурах, для которых распад кластера происходит за время  $t < 1 \mu\text{s}$ , поправка  $E_a/2CT_m$ , как правило, очень мала ( $\approx 0.07$  для фуллерена  $C_{60}$  [2]), использование в формуле (1) величины  $T^*$  вместо  $T_m$  не приводит к сколько-нибудь существенному изменению вида функциональной зависимости  $\tau(T_m)$ , хотя при численном моделировании и позволяет добиться несколько лучшего соответствия с экспериментом [2].

Целью настоящей работы является непосредственная проверка теории ограниченного теплового резервуара путем численного моделирования динамики метастабильного кластера, для которого имеется всего один канал распада, причем высота соответствующего потенциального барьера известна из независимых расчетов. В качестве такого кластера мы выбрали кубан  $N_8$  (рис. 1), который был предсказан теоретически [11–13], но экспериментально, насколько нам известно, пока не наблюдался. Наш выбор обусловлен прежде всего малым числом атомов в кубане (и соответственно сравнительно большой величиной поправки к микроканонической температуре), а также тем, что продукты его распада известны (четыре молекулы  $N_2$ ), и это облегчает поиск препятствующих распаду барьеров (тем более что исходный кластер обладает высокой симметрией). Еще одной причиной выбора для проверки статистических законов столь экзотического кластера является необратимость распада кубана после перехода через ближайший к локальному минимуму энергии активационный барьер. Большинство кластеров этим свойством не обладают и в процессе своей эволюции неоднократно переходят из

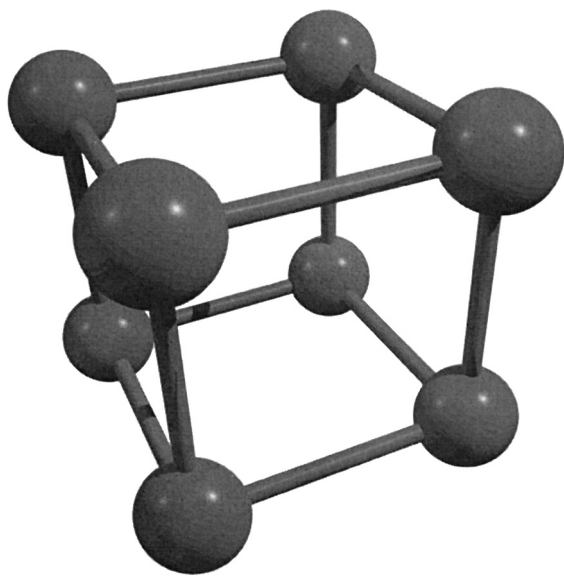


Рис. 1. Кубан  $N_8$ .

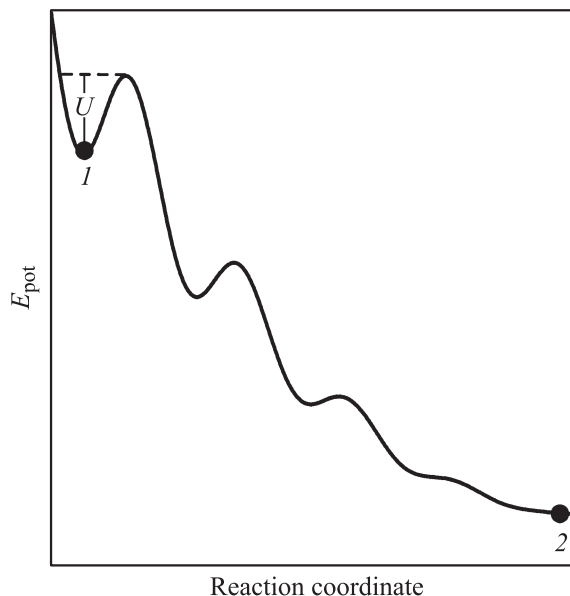


Рис. 2. Схематическая зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  кубана  $N_8$  (1) вдоль координаты реакции на пути кубан  $\rightarrow$  четыре молекулы  $N_2$  (2).

исходной конфигурации в соседние метастабильные и обратно, вследствие чего время жизни кластера определить довольно сложно [2,4].

Мы рассчитали межатомное расстояние  $a$  (длины связи N–N) и энергию диссоциации кубана  $E_{\text{diss}} = E(N_8) - 4E(N_2)$  методом функционала плотности (DFT) с базисом 6-31G\* и обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Наши результаты ( $a = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{diss}} = 2.27 \text{ eV/atom}$ ) согласуются с данными других авторов [11–13], полученными с использованием различных *ab initio* методов ( $a = 1.46\text{--}1.54 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{diss}} = 1.4\text{--}3.1 \text{ eV/atom}$ ). Мы нашли также путь реакции распада кубана вдоль координаты реакции, которая соединяет исходную (кубан  $N_8$ ) и конечную (четыре молекулы  $N_2$ ) конфигурации в пространстве координат атомов. Оказалось, что на этом пути имеется несколько барьеров, отвечающих последовательным переходам кластера  $N_8$  в разные промежуточные конфигурации (рис. 2). Каждому барьеру соответствует определенная седловая точка на гиперповерхности потенциальной энергии. Максимальную энергию имеет седловая точка для первого (ближайшего к кубану) барьера. Этот барьер, следовательно, и должен определять устойчивость кубана. Его высота  $U = 0.88 \text{ eV}$ .

Аналогичные результаты были получены нами при использовании метода Хартри–Фока и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (в частности,  $U = 0.80 \text{ eV}$ ).

На этом этапе можно было бы в принципе приступить к определению зависимости времени жизни кубана  $\tau$  от микроканонической температуры  $T_m$ , задавая разные начальные энергии возбуждения кластера и используя метод молекулярной динамики для анализа его эво-

люции. Однако расчеты из первых принципов требуют очень больших затрат компьютерного времени, в результате чего за „жизнью“ кластера удается наблюдать только в течение весьма непродолжительного времени (1–10 ps), что недостаточно для набора необходимой статистики. Поэтому мы пошли другим путем: нашли для азотных систем потенциал сильной связи. Известно, что модели сильной связи представляют собой разумный компромисс между строгими *ab initio* подходами и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Очень часто они незначительно уступают первым в точности (поскольку явно учитывают квантово-механический „зонный“ вклад электронной подсистемы в полную энергию) [1,14] и при этом позволяют проводить „компьютерный эксперимент“ в течение макроскопического (по атомным меркам) времени  $\sim 1 \mu\text{s}$  [3,15].

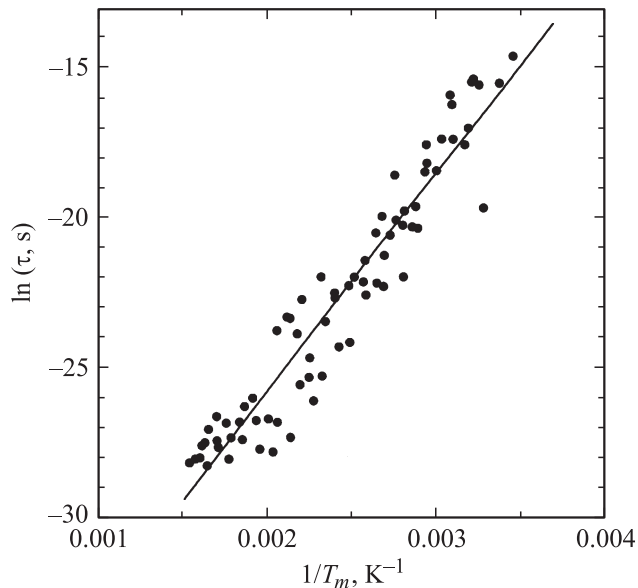
Мы взяли за основу неортогональный потенциал сильной связи [16], успешно использованный нами ранее для моделирования динамики углеводородного кубана  $\text{C}_8\text{H}_8$  [3,15]. Параметры этого потенциала для азотных систем мы подобрали исходя из требования наилучшего соответствия межатомных расстояний, энергий связи и минимальных частот колебаний с экспериментальными (для молекулы  $\text{N}_2$ ) или рассчитанными из первых принципов (для кубана  $\text{N}_8$  и некоторых других метастабильных кластеров азота) значениями. В частности, для кубана наша модель дает  $a = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{diss}} = 2.22 \text{ eV/atom}$ . Анализ показал, что зависимость потенциальной энергии системы  $\text{N}_8$  от координаты реакции вдоль пути распада кубана имеет такой же вид, как на рис. 2, т.е. устойчивость кубана в соответствии с расчетами из первых принципов должна определяться высотой ближайшего к нему барьера. В модели сильной связи она оказалась равной  $0.384 \text{ eV}$ , т.е. примерно в 2 раза меньшей, чем рассчитанная нами методом DFT. Это не удивительно, так как известно, что *ab initio* методы вообще и DFT в частности приводят к завышенным значениям высот потенциальных барьеров [3]. Но для нас сейчас важно не то, какой из теоретических подходов дает более точные результаты, а то, что теперь, используя потенциал сильной связи и зная определенную с помощью *этого же* потенциала величину  $U$ , мы можем исследовать динамику кубана (вплоть до момента его распада) в очень широком временном диапазоне  $10^{-13}$ – $10^{-6}$  s, а затем сравнить температурную зависимость времени жизни кубана как с обычной формулой Аррениуса, так и с предсказаниями теории ограниченного теплового резервуара [8,9]. Критерием справедливости того или другого подхода при этом является совпадение найденной из „компьютерного эксперимента“ энергии активации с высотой барьера  $U$ .

Моделирование динамики теплоизолированного кубана  $\text{N}_8$  мы проводили следующим образом. В начальный момент времени каждому атому сообщались начальные скорости так, чтобы импульс и момент импульса кластера как целого были равны нулю (частный случай

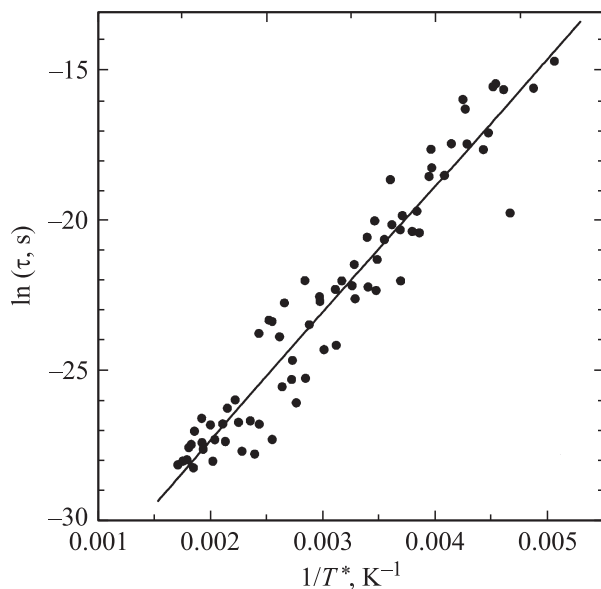
NVEPJ-ансамбля [15]). Затем вычислялись действующие на атомы силы. Классические уравнения движения Ньютона решались численно с использованием алгоритма скоростей Верле. Шаг по времени составил  $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$  s.

Мы исследовали эволюцию кубана при 74 различных наборах начальных скоростей и смещений атомов, соответствующих начальным микроканоническим температурам  $T_m = 350$ – $1000 \text{ K}$ . В соответствии с эргодической гипотезой величина  $T_m$  равна „динамической“ температуре [15], которая определялась путем усреднения кинетической энергии кластера по  $1000$ – $10000$  шагам молекулярной динамики [6,7]. Мы обнаружили, что кубан распадается либо на четыре молекулы  $\text{N}_2$ , либо на молекулу  $\text{N}_2$  и два квазилинейных радикала  $\text{N}_3$ , каждый из которых в свою очередь распадается на молекулу  $\text{N}_2$  и атом азота (согласно нашим расчетам,  $E(\text{N}_3) \approx E(\text{N}_2) + 4E(\text{N})$ ), что соответствует данным других авторов [17]. Распад происходит очень быстро (за время  $0.1$ – $1 \text{ ps}$ ). Так как для теплоизолированного кластера полная энергия  $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{const}$ , резкое понижение потенциальной энергии при распаде приводит к соответствующему росту кинетической энергии, т.е. к увеличению  $T_m$  (на несколько тысяч градусов). Детальный анализ атомной конфигурации на начальной стадии процесса распада показал, что (за очень редким исключением) она соответствует конфигурации именно той седловой точки потенциальной энергии кластера, для которой высота препятствующего распаду энергетического барьера  $U = 0.384 \text{ eV}$ . После преодоления этого барьера распад становится необратимым, хотя в дальнейшем протекать по-разному (на рис. 2 схематически изображен путь распада кубана на четыре молекулы  $\text{N}_2$ , причем конечными продуктами могут быть также три молекулы  $\text{N}_2$  и два атома азота).

На рис. 3 приведены расчетные значения  $\ln(\tau)$  при различной микроканонической температуре  $T_m$ . Видно, что во всем исследованном нами диапазоне  $T_m$  зависимость  $\ln(\tau)$  от  $1/T_m$  хорошо аппроксимируется прямой линией — в соответствии с формулой Аррениуса для микроканонического ансамбля, которая получается из (1) при  $T = T_m$ . Температурная зависимость частотного фактора  $A$ , даже если она имеет место, является настолько слабой, что определить ее на основании полученных данных не представляется возможным. Таким образом, на первый взгляд формула Аррениуса хорошо описывает результаты моделирования распада теплоизолированного кубана. Однако энергия активации распада, определенная по углу наклона аппроксимирующей прямой на рис. 3, при этом оказывается равной  $0.626 \pm 0.022 \text{ eV}$ , т.е. значительно больше высоты барьера  $U = 0.384 \text{ eV}$ , который преодолевается при распаде кластера. Отсюда можно сделать вывод, что обычная аррениусовская зависимость неприменима к описанию распада теплоизолированного кластера.



**Рис. 3.** Зависимость логарифма времени жизни  $\tau$  кубана  $N_8$  от обратной микроканонической температуры  $1/T_m$ . Точки — результаты расчета. Сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.



**Рис. 4.** То же, что на рис. 3, в других координатах: по оси абсцисс отложена величина, обратная  $T^* = T_m - E_\alpha/2C$  (см. текст).

Посмотрим теперь, что дает учет поправки на конечные размеры теплового резервуара [8,9]. Полагая в (1) величину  $T$ , равной  $T^* = T_m - E_\alpha/2C$ , и анализируя тот же самый набор значений  $\ln(\tau)$ , но уже не как функцию  $1/T_m$ , а как функцию  $1/T^*$  (рис. 4), видим, что зависимость  $\ln(\tau)$  от  $1/T^*$  тоже очень хорошо аппроксимируется прямой линией, но на этот раз энергия активации (которую мы определяли путем последовательных итераций) равна  $0.367 \pm 0.013$  eV —

в отличном соответствии с величиной  $U = 0.384$  eV. Заметим, что для изученного диапазона  $T_m$  параметр  $E_\alpha/2CT_m$ , характеризующий величину поправки к  $T_m$ , составляет 0.1–0.35, т.е. он существенно больше, чем, например, при моделировании фуллерена  $C_{60}$  [2], что, собственно, в конечном счете и позволило нам обнаружить четкое (далеко выходящее за рамки статистической погрешности) различие функциональных зависимостей  $\tau$  от  $T_m$  с учетом и без учета поправок на конечные размеры теплового резервуара.

Частотные факторы, определенные по точкам пересечения прямых линий на рис. 3 и 4 с осью ординат, составили  $A = 8.5 \cdot 10^{15}$  и  $4.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что один и тот же набор данных может быть одинаково хорошо описан с использованием совершенно различных пар подгоночных параметров ( $E_\alpha, A$ ). Чувствительность значений этих параметров к виду функциональной зависимости  $\tau(T_m)$  лишний раз свидетельствует о необходимости правильного выбора последней для анализа данных о времени жизни метастабильных кластеров. В настоящей работе непосредственно доказано, что теория ограниченного теплового резервуара применима для количественного описания теплоизолированных кластеров и может использоваться при исследовании быстро протекающих процессов распада кластеров и их взаимодействия между собой.

## Список литературы

- [1] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
- [2] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 73 (2006).
- [3] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. ФТТ **51**, 609 (2009).
- [4] С. Lifshitz. Int. J. Mass. Spectrom. **198**, 1 (2000).
- [5] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. Phys. Rev. A **32**, 3030 (1985).
- [6] C. Xu, G.E. Scuseria. Phys. Rev. Lett. **72**, 669 (1994).
- [7] J. Jellinek, A. Goldberg. J. Chem. Phys. **113**, 2570 (2000).
- [8] С.Е. Клотс. Z. Phys. D **20**, 105 (1991).
- [9] J.V. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. J. Chem. Phys. **114**, 6518 (2001).
- [10] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 217 (2006).
- [11] R. Engelke, J.R. Stine. J. Phys. Chem. **94**, 5689 (1990).
- [12] W.J. Lauderdale, J.F. Stanton, R.J. Bartlett. J. Phys. Chem. **96**, 1173 (1992).
- [13] M.L. Leininger, C.D. Sherrill, H.F. Schaefer. J. Phys. Chem. **99**, 2324 (1995).
- [14] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **47**, 751 (2005).
- [15] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. ФТТ **50**, 1146 (2008).
- [16] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. Phys. Lett. A **373**, 1653 (2009).
- [17] P. Zang, K. Morokuma, A.M. Wodtke. J. Chem. Phys. **122**, 014 106 (2005).