

Динамические характеристики низкотемпературного распада фуллерена C₂₀

© К.П. Катин, А.И. Подливаев

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

E-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2009 г.)

Предложен новый алгоритм, позволяющий моделировать тепловой распад атомных кластеров при таких низких температурах, для которых времена жизни являются макроскопическими и поэтому стандартные алгоритмы молекулярной динамики оказываются неприменимыми. Этот алгоритм основан на комбинации методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Он использован для вычисления температурной зависимости времени жизни термализованного фуллерена C₂₀ до момента распада при $T = 1300\text{--}4000$ К. Определены частотный фактор и энергия активации распада. Продемонстрировано существенное различие температурных зависимостей времени жизни теплоизолированного и термализованного фуллеренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00701-а) и аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)“, проект № 2.1.1/468.

В настоящее время для численного моделирования эволюции малых атомных кластеров используются методы молекулярной динамики (МД) и (или) Монте-Карло (МК). При моделировании атомных кластеров методом МД недостаточное быстродействие современных ЭВМ накладывает существенное ограничение на временной интервал, в течение которого удается проследить за „жизнью“ кластера. Даже для сравнительно небольших систем, состоящих менее чем из 100 атомов, этот интервал ограничен несколькими десятками пикосекунд при использовании методов расчета *ab initio* (см., например, [1,2]) и несколькими микросекундами для упрощенных методов с классическими потенциалами межатомного взаимодействия [3,4] или для потенциала сильной связи [5–7]. Это приводит, в частности, к тому, что не удается исследовать устойчивость кластеров при сравнительно низких (отвечающих реальному эксперименту) температурах $T \sim 1000$ К, поскольку время жизни кластера τ экспоненциально увеличивается при понижении T , и соответственно экспоненциально возрастает время, необходимое для проведения расчетов („компьютерного эксперимента“).

В некоторых случаях проблема экспоненциального замедления скорости эволюционных процессов в кластере при уменьшении температуры эффективно решается в рамках различных модификаций кинетического метода МК [8,9] с привлечением теории переходных состояний (ТПС, transition state theory) [10]. Подход МК + ТПС позволяет существенно увеличить быстродействие метода МК по сравнению с методом МД, в результате чего решается проблема временного масштабирования динамических процессов и удается наблюдать эволюцию кластера в течение макроскопического времени [11]. Этот подход, однако, применим только к достаточно узкому классу задач, для которых многочастичный потенциал системы в пространстве обобщенных координат

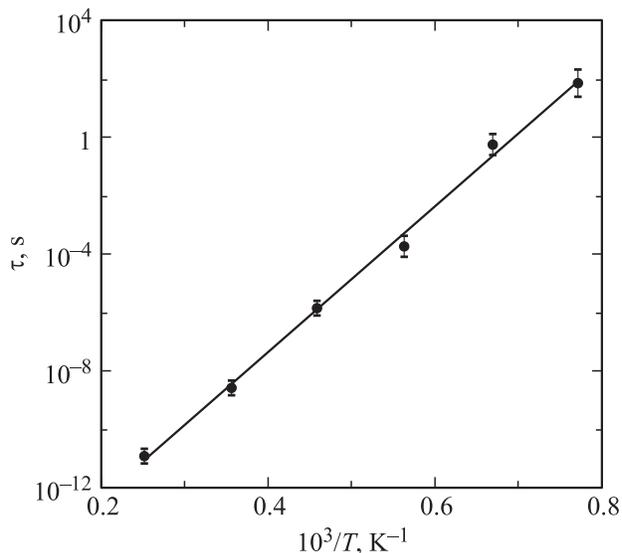
атомов кластера имеет множество минимумов (времена жизни системы в которых известны), а эволюция системы определяется переходами между этими минимумами. К этому классу относятся, в частности, задачи формирования островков адсорбированных атомов на поверхности кристаллического адсорбента, диффузии и коагуляции взаимодействующих дефектов в твердом теле и т.п., но задача о распаде изолированного кластера к нему не относится. Например, при движении вдоль координаты реакции от идеального (бездефектного) фуллерена C₂₀ к продуктам его распада можно обнаружить только 4–5 метастабильных конфигураций [12], а этого недостаточно для эффективного применения подхода МК + ТПС.

Для моделирования атомных кластеров в течение длительного времени в [13] предложен комбинированный алгоритм МК + МД. Эволюция системы при этом определяется стохастическим движением атомов — в соответствии с МК алгоритмом Метрополиса [14]. Каждому шагу этого алгоритма отвечает определенный временной интервал. Соответствие между одним шагом алгоритма Метрополиса и реальным („физическим“) промежутком времени определяется, исходя из сопоставления диффузионных подвижностей атомов, полученных в рамках подходов МК и МД. Однако скорость алгоритма [13] лишь в 4–6 раз превышает скорость метода МД, что явно недостаточно. Кроме сравнительно низкой скорости комбинированного алгоритма [13] еще одним его недостатком является то, что он применим не ко всякой динамической задаче. Дело в том, что алгоритм Метрополиса (наиболее распространенный среди методов МК) был разработан для расчета характеристик стационарных статистических равновесных систем. Его обоснование в работе [14] основано на принципе детального равновесия, который, строго говоря, не выполняется в случае необратимого процесса распада кластера (при

наборе статистики в этих задачах учитывается поток вероятности перехода системы от исходного кластера к продуктам его распада, а обратный процесс „регенерации“ кластера не рассматривается, что нарушает принцип детального равновесия). Предлагаемый в настоящей работе алгоритм основан на идее работы [13] о последовательном применении методов МД и МК, но модифицирован таким образом, чтобы устранить основные недостатки метода [13].

Область конфигурационного пространства, в которой потенциальная энергия кластера мало отличается от своего среднего значения и достаточно хорошо выполняется условие детального равновесия, моделируется в нашем подходе методом МК (алгоритмом Метрополиса [14]). Области с более высокой потенциальной энергией (превышающей некоторое „пороговое“ значение U) называются далее флуктуационными. Движение системы в этих областях моделируется методом МД. Величина U является важным параметром предлагаемого подхода. Ее корректный выбор позволяет устранить систематическую ошибку алгоритма Метрополиса, связанную с нарушением принципа детального равновесия. В нашем алгоритме один шаг МК не связан с фиксированным промежутком времени, как в работе [13]. Привязка к временной шкале проводится, исходя из среднего интервала времени между двумя последовательными флуктуациями, который предварительно определяется методом молекулярной динамики. Предлагаемый алгоритм является многоступенчатым. При моделировании системы, в которой нижняя граница флуктуаций равна U , определяется средний интервал времени между флуктуациями с порогом $U_1 > U$, и после набора достаточной статистики расчет проводится уже с новым, более высоким порогом U_1 . Увеличение пороговой величины U проводится вплоть до распада кластера. Благодаря своей многоступенчатой структуре наш алгоритм на много порядков превосходит быстрдействие метода МД и сопоставим по скорости с подходом МК+ТПС, будучи при этом свободным от ограничений метода ТПС на вид потенциального рельефа кластера.

Для моделирования распада фуллерена C_{20} мы использовали потенциал сильной связи [6], который адекватно описывает динамику термической фрагментации фуллерена C_{60} [15], энергию активации трансформации Стоуна–Уэльса в фуллерене C_{60} [16], а также различные типы ковалентных связей в кластерных молекулах [17], линейных цепочках [18,19] и двумерных комплексах [20] из фуллеренов C_{20} . Мы исследовали особенности распада термализованного фуллерена C_{20} и определили его время жизни τ в интервале температур 1300–4000 К. На рисунке приведена зависимость логарифма времени жизни от обратной температуры кластера. Из рисунка видно, что использование нового алгоритма делает возможным моделирование процесса распада кластера вплоть до температуры $T = 1300$ К, при которой время его жизни достигает макроскопической величины порядка одной секунды. Столь широкий температурный интервал



Зависимость времени жизни τ термализованного фуллерена C_{20} от обратной температуры. Точки — результаты усреднения по четырем независимым этапам моделирования при каждой из следующих температур: $T = 4000, 2824, 2182, 1777, 1500, 1300$ К. Вертикальные отрезки — дисперсия при данной температуре. Сплошная линия — линейная интерполяция по шести средним значениям времени жизни, полученная методом наименьших квадратов.

позволил нам определить энергию активации E_a и частотный фактор A_0 распада термализованного фуллерена C_{20} , входящие в формулу Аррениуса для времени жизни

$$1/\tau(T) = A_0 \exp(-E_a/k_B T),$$

с точностью, не доступной известным численным методам. Эти величины оказались равны $E_a = 4.98 \pm 0.16$ eV и $A_0 = (2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ соответственно. Отметим, что энергия активации в пределах погрешности совпадает с высотой минимального энергетического барьера (5.0 eV), вычисленного путем анализа потенциальной энергии кластера как функции координат всех составляющих его атомов [12]. При этом величина A_0 очень сильно отличается от частотного фактора распада теплоизолированного фуллерена $A = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1}$, определенного методом молекулярной динамики в работе [21]. Заметим также, что в [21] энергия активации $E_a = 6.4 \pm 0.4$ eV оказалась больше высоты минимального барьера. Существенное различие частотных факторов и энергий активаций может быть следствием как недостаточно широкого температурного интервала 2400–4000 К, доступного для расчетов обычным методом молекулярной динамики [21], так и различия функциональных зависимостей времен жизни термализованного и теплоизолированного фуллерена от температуры. Действительно, вид зависимости времени распада теплоизолированного кластера от средней кинетической энергии его атомов отличается от аррениусовской [22],

и поэтому предэкспонента может не совпадать с частотным фактором распада термализованного кластера, находящегося в тепловом контакте с окружающей средой.

Подчеркнем, что наш алгоритм позволяет не только определить время жизни кластера до момента распада, но исследовать также сценарий этого распада и его продукты. Анализ дефектных конфигураций, возникающих в процессе эволюции термализованного фуллерена C₂₀, показал, что они в точности соответствуют конфигурациям, найденным в работе [12] для теплоизолированного фуллурена (эти дефектные конфигурации имеют на своей „поверхности“ не только пятиугольники, как в идеальном фуллерене C₂₀, но и прилегающие друг к другу большие „окна“).

Полное соответствие сценариев распада теплоизолированного и термализованного фуллеренов, совпадение энергии активации распада с высотой энергетического барьера, а также почти идеальная линейная зависимость логарифма времени жизни от обратной температуры (см. рисунок) свидетельствуют о применимости разработанного нами алгоритма к моделированию долгоживущих метастабильных атомных систем. Различие температурных зависимостей времени жизни теплоизолированного и термализованного кластеров должно обязательно учитываться при анализе экспериментальных данных по быстрой фотофрагментации кластеров в разрешенной газовой фазе, с одной стороны, и их медленному распаду в плотной среде — с другой.

Авторы благодарны Л.А. Опёнову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] J. Tersoff. Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [4] D.W. Brenner. Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [5] D. Tománek, M.A. Schluter. Phys. Rev. Lett. **67**, 2331 (1991).
- [6] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 6047 (1992).
- [7] M.S. Tang, C.T. Chan, K.M. Ho. Phys. Rev. B **53**, 979 (1996).
- [8] L. Xu, G. Hankelman. J. Chem. Phys. **129**, 114 104 (2008).
- [9] A.A. Knizhnik, A.A. Bagaturyants, L.V. Belov, B.V. Potapkin, A.A. Korokin. Comp. Mat. Sci. **24**, 128 (2002).
- [10] A.F. Voter. Phys. Rev. B **34**, 6819 (1986).
- [11] A.F. Voter. In: Radiation effects in solids / Eds K.E. Sikafus, E.A. Kotomin. Springer, NATO Publishing Unit, The Netherlands (2005). P. 1.
- [12] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опёнов. ФТТ **47**, 751 (2005).
- [13] M. Kaukonen, J. Peräjoki, R.M. Nieminen. Phys. Rev. B **61**, 980 (2000).
- [14] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller. J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [15] Л.А. Опёнов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 73 (2006).

- [16] А.И. Подливаев, Л.А. Опёнов. Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
- [17] А.И. Подливаев, Л.А. Опёнов. ФТТ **50**, 954 (2008).
- [18] Л.А. Опёнов, И.В. Давыдов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **85**, 418 (2007).
- [19] А.И. Подливаев, Л.А. Опёнов. ФТТ **48**, 2104 (2006).
- [20] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опёнов. Письма в ЖЭТФ **87**, 447 (2008).
- [21] И.В. Давыдов. ФТТ **49**, 1141 (2007).
- [22] C.E. Clots. Z. Phys. D **20**, 105 (1991).