

01; 02

© 1991

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ХОЛОДНЫХ КЛАСТЕРОВ

З.А. Инсепов, Е.М. Каратаев

Ранее методом молекулярной динамики (ММД) были получены [1, 3, 4] константы скорости испарения кластеров аргона  $k_d = 10^9 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$  в интервале температур  $T=45-90 \text{ К}$  и размеров кластеров  $n=3-100$ . Прямой расчет ММД констант скоростей испарения кластеров для меньших температур нерационален ввиду огромных затрат компьютерного времени. Поэтому становится актуальной расширениe возможностей ММД для расчета редких процессов.

В настоящей работе для вычисления констант скоростей испарения холодных кластеров разработана модель, совмещающая теорию переходного состояния (ТПС) и расчет ММД. Для расчета константы скорости испарения кластера подобная модель предлагается, по-видимому, впервые. Константа скорости испарения представляется в виде

$$k_d = k_{ТПС} \cdot F, \quad (1)$$

где  $k_{ТПС}$  - равновесный множитель, равный константе скорости испарения в теории переходного состояния,  $F$  - динамический фактор. Для расчета  $k_{ТПС}$  используется метод компенсирующего потенциала [1]. При этом испарение атома из кластера происходит в неглубоком разностном потенциале  $W(q, s) = V(q, s) - U(s)$ , где  $V$  - истинный потенциал взаимодействия атома с кластером,  $U$  - компенсирующий потенциал,  $q$  - координаты атомов в кластере,  $s$  - координата реакции. Вклад от глубокого потенциала  $U$  учитывается аналитически. Выражение для  $k_{ТПС}$  будет иметь следующий вид:

$$k_{ТПС} = L_S (2k_B T / \pi \mu)^{1/2} g(s_0) \exp(-U(s_0)/k_B T) / \int_0^{s_0} ds g(s) \exp(-U(s)/k_B T), \quad (2)$$

где  $L_S$  - число возможных путей испарения,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\mu$  - приведенная масса атома и кластера,  $s_0$  - расстояние, на котором происходит отрыв атома от кластера,  $g(s) = \int dq \exp(-W/k_B T)$ . В настоящей работе  $g(s)$  вычисляется

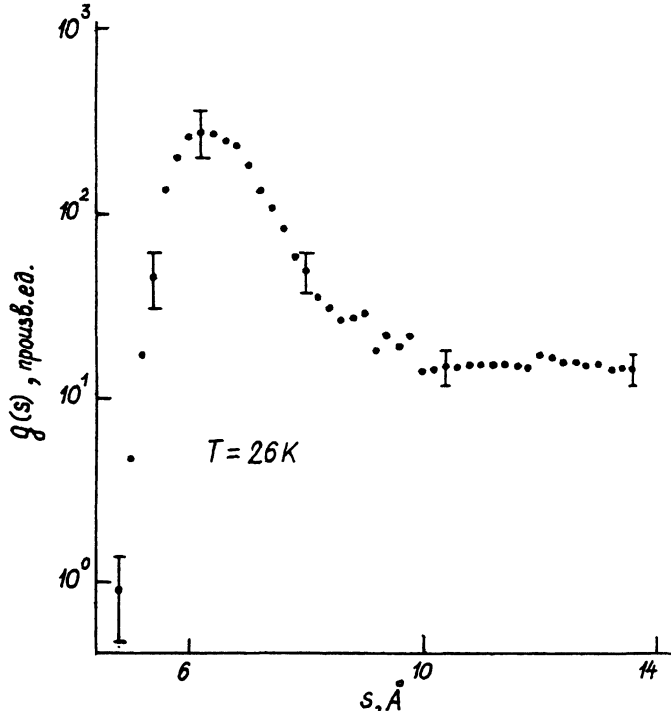


Рис. 1. Зависимость  $g(s)$  от координаты реакции.

ММД. При учете детального равновесия кластера с газовой средой выражение для  $F$  имеет следующий вид [1]:

$$F = \alpha \exp(-V(s_0)/k_B T),$$

где  $\alpha$  — коэффициент прилипания атома к кластеру, также вычисляемый ММД.

Были проведены расчеты для испарения кластера из 14 атомов аргона (один атом на поверхности 13-ти атомного икосаэдра). Все атомы взаимодействовали между собой посредством потенциала Леннард-Джонса со следующими параметрами для аргона:  $\epsilon = 1.653 \cdot 10^{-14}$  эрг,  $\sigma = 3.405 \text{\AA}$ . Начальные координаты атомов кластера выбирались равновесными для низких температур с учетом коэффициента линейного расширения [2]. Скорости всех атомов задавались из распределения Максвелла. Затем методом масштабирования скоростей температура кластера приводилась к заданной. В качестве  $U(S)$  было выбрано аналитическое выражение для потенциала взаимодействия атома и шара в приближении сплошной среды. Кластер помещался в сферическую полость радиуса  $s_0$ , который отсчитывался от центра масс 13-ти атомного икосаэдра. Выби-

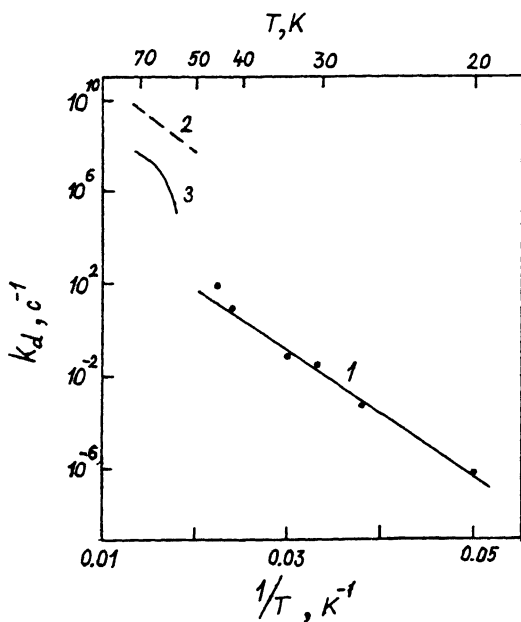


Рис. 2. Зависимость константы скорости испарения от температуры. 1 - наш расчет, 2 - расчет [4], расчет по жидкокапельной модели для однократно заряженного кластера меди из 15 атомов [7].

рались статистически независимые конфигурации кластера для формирования канонического ансамбля и по ним проводилось необходимое усреднение. Функция  $g(s)$  рассчитывалась как относительная доля времени нахождения атома, находящегося на поверхности 13-го атомного икосаэдра, в поле потенциала  $W$ . На рис. 1 представлена рассчитанная в настоящей работе ММД зависимость  $g(s)$  от  $s$  для  $T=26$  К. Было получено, что значение  $s_0 = 13.6 \text{ \AA}$  соответствует необходимой точности и экономичности расчета  $g(s)$ . Подстановкой  $g(s)$  в (2) и последующим численным интегрированием находили  $k_{\text{тлс}}$ .

Коэффициент прилипания  $\alpha$  вычислялся ММД следующим образом. На 13-го атомный кластер налетал атом газа с различными прицельными параметрами и скоростью, соответствующей температуре кластера. Считалось, что атом прилип, если его полная относительная энергия становилась отрицательной. Число траектории  $N_0$  составляло  $\sim 200$ . Коэффициент прилипания вычислялся по формуле  $\alpha = N_s / N_0$ , где  $N_s$  - число траекторий, приводящих к прилипанию. Расчеты показали, что в изучаемом диапазоне температур  $T=20-45$  К  $\alpha$  может быть положен равным 0.8. Это значение  $\alpha$  несколько больше данных работы [3], где  $\alpha$  рассчитывался ММД по более усложненной модели. На рис. 2 представ-

лена зависимости константы скорости испарения  $k_d$ , вычисленной по формуле (1) от температуры. Из рисунка видно, что расчетные точки хорошо аппроксимируются законом Аррениуса ( $k_d = \nu \exp(-E_d / k_B T)$ ), где  $\nu = 4.199 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $E_d = 9.078 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ . На этом же рисунке представлена зависимость  $k_d$  для кластера из 14 атомов аргона при более высоких температурах, рассчитанная ММД без применения ТПС в работе [4], где для  $\nu$  и  $E_d$  были получены значения  $\nu = 2.06 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_d = 1.031 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ . Видно, что  $k_d$  должна испытывать скачок в интервале температур  $T = 47\text{--}53 \text{ К}$ . Наблюдаемое различие в предэкспонентах  $\nu$  можно отнести за счет значительного роста энтропии активации [5]. Отметим, что в нашем расчете для простоты кластер выбирался не вращающимся. Однако, как следует из теории РРKM [6], приближенно этот эффект можно учесть умножением формулы (1) на отношение статсумм адиабатических вращений кластера в активном и нормальном состояниях. Для кластеров средних размеров это отношение не будет сильно отличаться от единицы из-за значительного момента инерции кластера.

В заключение отметим, что в данной работе предложена молекулярно-динамическая модель расчета константы скорости испарения из холодного кластера, пригодная для вычисления в таких диапазонах температур, когда расчет традиционным ММД невыполним. Выполнен расчет константы скорости испарения кластера из 14 атомов аргона при температурах от 20 до 45 К.

Авторы выражают благодарность Г.Э. Норману за ценные советы.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Grimmel'man E.K., Tully J.C., Helfand E. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 9. P. 5300-5310.
- [2] De Muyster P., Djafari-Rouhani B., Vennik J. // Phys. Stat. Solidi. 1980. V. 59. N 3. P. 575-580.
- [3] Беданов В.М. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 117-121.
- [4] Беданов В.М., Ваганов В.С., Гадияк Г.В., Коденев Г.Г. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 3. С. 412-419.
- [5] Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. С. 221.
- [6] Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. С. 380.
- [7] Klotz C.E. // Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Cluster. 1987. V. 5. P. 83-89.

Поступило в Редакцию  
17 июля 1991 г.