

## Нарушение теоремы о равномерном распределении в теплоизолированных кластерах из атомов с разными массами

© Л.А. Опенов, А.И. Подливаев

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет),  
115409 Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2007 г.)

Найдено выражение для отношения средних по микроканоническому ансамблю кинетических энергий атомов разного сорта в кластерах, изолированных от внешнего окружения. Оно представляет собой естественное обобщение задачи о твердых сферах с разными массами на систему с многочастичным потенциалом межатомного взаимодействия. Представлены данные численного моделирования динамики кубейна  $C_8H_8$ , подтверждающие справедливость полученных результатов.

Работа выполнена в рамках проекта „НОЦ фундаментальных исследований материи в экстремальных состояниях“.

PACS: 05.20.-y, 36.40.-c, 71.15.Pd

Для определения средних статистических значений физических величин можно использовать разные типы ансамблей: микроканонический, канонический, большой канонический и др. Для макроскопических систем из  $N \gg 1$  частиц получаемые при этом результаты различаются на пренебрежимо малую величину порядка  $O(1/N)$  [1], поэтому часто (хотя, конечно, не всегда) выбор того или иного ансамбля — вопрос удобства. При численном моделировании динамики конечных систем число частиц и их полная энергия  $E$  (а также занимаемый ими объем  $V$ ) часто остаются неизменными в процессе эволюции, что соответствует микроканоническому  $NVE$ -ансамблю [1,2]. Во многих моделях полный импульс  $\mathbf{P}$  также является интегралом движения ( $NVE\mathbf{P}$ -ансамбль [3–5]). С физической точки зрения, такая постановка задачи отвечает системам, которые не взаимодействуют с окружением (например, возбужденные кластеры в газовой фазе [6–13]).

Если частицы являются классическими, а энергия взаимодействия между ними зависит только от их относительных координат (но не от скоростей), то в каноническом ансамбле (т.е. ансамбле систем, находящихся в тепловом равновесии с резервуаром при температуре  $T$ ) на каждую степень свободы приходится кинетическая энергия  $\frac{1}{2}k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана, что известно как теорема о равномерном распределении. Соответственно на каждую частицу (независимо от ее массы) приходится кинетическая энергия  $\langle \epsilon_{\text{kin}}^i \rangle_c = \frac{3}{2}k_B T$ , где  $i = 1 - N$  — номер частицы (здесь и далее считаем систему трехмерной), а полная кинетическая энергия равна

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_c = \frac{3}{2} k_B T N, \quad (1)$$

где  $\langle \dots \rangle_c$  означает среднее по каноническому ансамблю.

Аналогичное (1) соотношение имеет место и для микроканонического  $NVE$ -ансамбля [2]

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_{NVE} = \frac{3}{2} k_B T_m N, \quad (2)$$

где  $T_m$  — микроканоническая температура, определяемая как

$$\frac{1}{T_m} = \left[ \frac{\partial S}{\partial E} \right]_V. \quad (3)$$

Здесь  $S = k_B \ln \Omega$  — энтропия,  $\Omega(N, V, E)$  — объем фазового пространства, пропорциональный числу состояний с энергией меньше либо равной  $E$  (заметим, что определение  $S$  через логарифм плотности состояний  $\omega = \partial \Omega / \partial E$  приводит к другому соотношению между  $\langle E_{\text{kin}} \rangle_{NVE}$  и  $T_m$ , которое переходит в (2) при  $N \rightarrow \infty$ ; подробнее см. в работе [2]). Несмотря на формальное сходство выражений (1) и (2), равномерное распределение энергии в  $NVE$ -ансамбле можно рассматривать лишь „интегрально“, так как из (2) не следует, что средняя по  $NVE$ -ансамблю кинетическая энергия  $\langle \epsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{NVE}$  каждой частицы равна  $\frac{3}{2} k_B T_m$ .

Если полный импульс системы  $\mathbf{P} = 0$ , то соотношение (2) принимает вид [3–5]

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_{NVE\mathbf{P}} = \frac{3}{2} k_B T_m (N - 1) \quad (4)$$

из-за уменьшения числа степеней свободы на три (заметим, что величины  $T_m$  в (2) и (4) разные, так как дополнительное условие  $\mathbf{P} = 0$  приводит к изменению  $\Omega$ ). Если, кроме того, и момент импульса  $\mathbf{J} = 0$ , то

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_{NVE\mathbf{P}\mathbf{J}} = \frac{3}{2} k_B T_m (N - 2), \quad (5)$$

так как число степеней свободы становится меньше уже на шесть. Для эргодических систем среднее по микроканоническому ансамблю равно среднему  $\langle \dots \rangle_t$  по времени эволюции одной отдельно взятой системы. При этом микроканоническая температура  $T_m$  совпадает с „динамической“ температурой  $T_d$ , определяемой при

$\mathbf{P} = 0$  и  $\mathbf{J} = 0$  как [14]

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_t = \frac{3}{2} k_B T_d (N - 2). \quad (6)$$

Отметим, что использование в численных расчетах периодических граничных условий (как правило, с целью ослабления эффекта конечных размеров) эквивалентно изоляции системы от воздействия внешних сил, что влечет за собой сохранение полного импульса (но не момента импульса) [4].

Недавно в работе [15] для модельной системы из  $N$  твердых сфер с  $E = \text{const}$  удалось найти точные аналитические выражения для одночастичных функций распределения по энергии, импульсу и скорости. Было, в частности, показано, что в  $NVE$ -ансамбле величина  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{NVE} = \frac{3}{2} k_B T_m$  одинакова для всех атомов, тогда как в  $NVE\mathbf{P}$ -ансамбле с частицами разной массы  $m_i$  теорема о равнораспределении нарушается:

$$\frac{\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE\mathbf{P}}}{\langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE\mathbf{P}}} = \frac{M_{\text{tot}} - m_a}{M_{\text{tot}} - m_b}, \quad (7)$$

где  $M_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N m_i$  — полная масса системы. В небольших системах отношение  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE\mathbf{P}} / \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE\mathbf{P}}$  может заметно отличаться от единицы, что было подтверждено в [15] путем численных расчетов с использованием периодических граничных условий. Физическая причина этого эффекта состоит в том, что ограничение  $\mathbf{P} = \text{const}$  по-разному сказывается на распределении по энергии частиц с различными массами (например, максимально возможная энергия одной частицы оказывается зависящей от ее массы [15]).

Авторы [15] заметили, что полученные ими результаты могут (возможно, с некоторыми поправками) остаться справедливыми и для систем с реалистичными потенциалами межатомного взаимодействия. В настоящей работе мы, во-первых, доказываем равенство средних кинетических энергий взаимодействующих частиц в  $NVE$ -ансамбле и приводим вывод формулы (7) для взаимодействующих частиц в  $NVE\mathbf{P}$ -ансамбле. Во-вторых, мы показываем, как изменяется эта формула при учете сохранения не только импульса, но и момента импульса. В-третьих, мы приводим результаты численного моделирования динамики кубейна  $\text{C}_8\text{H}_8$ , которые хорошо согласуются с полученным выражением. И наконец, на примере того же кубейна  $\text{C}_8\text{H}_8$  мы демонстрируем справедливость теоремы о равнораспределении при наличии теплообмена с окружающей средой.

Среднее физической величины  $A(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  по  $NVE$ -ансамблю равно [2]

$$\langle A \rangle_{NVE} = \frac{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{r}))}{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{r}))}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_i\}$  и  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$  — совокупность импульсов и координат всех частиц соответственно, а  $H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m_i + U(\mathbf{r})$  — гамильтониан системы. Опре-

делим связь  $\langle A \rangle_{NVE}$  со средним  $A(T)$  по каноническому ансамблю

$$A(T) \equiv \langle A \rangle_c = \frac{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \exp(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{k_B T}) A(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \exp(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{k_B T})}. \quad (9)$$

Домножая подынтегральные выражения в числителе и знаменателе (9) на  $1 = \int dE \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{r}))$ , меняя порядок интегрирования по  $E$  и фазовому пространству и используя (8), получим

$$A(T) = \frac{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega(E) \langle A \rangle_{NVE}}{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega(E)}, \quad (10)$$

где через  $\omega(E)$  мы обозначили знаменатель выражения (8), т.е. плотность состояний системы. Для отношения средних  $A(T)$  и  $B(T)$  из (10) найдем

$$\frac{A(T)}{B(T)} = \frac{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega(E) \langle A \rangle_{NVE}}{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega(E) \langle B \rangle_{NVE}}. \quad (11)$$

Полагая  $A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{kin}}^a = \mathbf{p}_a^2 / 2m_a$ ,  $B(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{kin}}^b = \mathbf{p}_a^2 / 2m_b$  и учитывая, что для канонического ансамбля  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_c = \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_c = \frac{3}{2} k_B T$  независимо от массы частицы, получим из (11)

$$\frac{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega(E) \langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE}}{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega(E) \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE}} = 1. \quad (12)$$

Правая часть этого равенства не зависит от  $T$ . Это может быть только в том случае, если  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE} = \gamma \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE}$ , где  $\gamma$  — не зависящая от  $E$  константа. Из (12) имеем  $\gamma = 1$ , т.е.  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE} = \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE}$  при всех  $E$ . Таким образом, средняя по  $NVE$ -ансамблю кинетическая энергия каждой частицы одинакова и, как следует из (2), равна  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{NVE} = \frac{3}{2} k_B T_m$ .

Для  $NVE\mathbf{P}$ -ансамбля среднее значение величины  $A(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  равно [3]

$$\langle A \rangle_{NVE\mathbf{P}} = \frac{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{r})) \delta(\mathbf{P} - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i)}{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{r})) \delta(\mathbf{P} - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i)}. \quad (13)$$

Определим среднее  $A_{\mathbf{P}}(T)$  по каноническому ансамблю при наличии ограничения на полный импульс

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{P}}(T) &\equiv \langle A \rangle_{c, \mathbf{P}} \\ &= \frac{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \exp(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{k_B T}) A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \delta(\mathbf{P} - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i)}{\int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \exp(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{k_B T}) \delta(\mathbf{P} - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Действуя так же, как и в случае  $NVE$ -ансамбля, получим

$$A_{\mathbf{P}}(T) = \frac{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega_{\mathbf{P}}(E) \langle A \rangle_{NVE\mathbf{P}}}{\int dE \exp(-\frac{E}{k_B T}) \omega_{\mathbf{P}}(E)}, \quad (15)$$

где  $\omega_{\mathbf{P}}(E)$  — знаменатель выражения (13). Тогда для отношения  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{c, \mathbf{P}}$  и  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{c, \mathbf{P}}$  найдем

$$\frac{\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{c, \mathbf{P}}}{\langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{c, \mathbf{P}}} = \frac{\int dE \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) \omega_{\mathbf{P}}(E) \langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE\mathbf{P}}}{\int dE \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) \omega_{\mathbf{P}}(E) \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE\mathbf{P}}}. \quad (16)$$

Чтобы вычислить  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{c, \mathbf{P}}$ , перейдем в (14) к новым импульсным переменным Якоби [4,16]

$$\mathbf{P}_k = \frac{m_{k+1}}{M_{k+1}} \sum_{i=1}^k \mathbf{p}_i - \frac{M_k}{M_{k+1}} \mathbf{p}_{k+1}, \quad k \leq N-1, \quad (17)$$

где  $M_k = \sum_{i=1}^k m_i$  и  $\mathbf{P}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$ . Так как суммарная кинетическая энергия  $E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m_i = \sum_{k=1}^N \mathbf{P}_k^2 / 2\mu_k$ , где  $\mu_k = m_{k+1}M_k / M_{k+1}$  при  $k \leq N-1$  и  $\mu_N = M_{\text{tot}}$ , а якобиан перехода от  $\{\mathbf{p}_i\}$  к  $\{\mathbf{P}_k\}$  равен единице [4,16], при  $\mathbf{P} = 0$  из (14) имеем для  $N$ -й частицы

$$\langle \varepsilon_{\text{kin}}^N \rangle_{c, \mathbf{P}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T \frac{\mu_{N-1}}{m_N} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T \left(1 - \frac{m_N}{M_{\text{tot}}}\right), \quad (18)$$

где мы воспользовались соотношением  $\mathbf{p}_N = -\mathbf{P}_{N-1}$ , которое следует из (17). Поскольку импульсы Якоби явно зависят от нумерации атомов, а  $N$ -й может быть выбрана любая из частиц, выполняется равенство

$$\langle \varepsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{c, \mathbf{P}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T \left(1 - \frac{m_i}{M_{\text{tot}}}\right), \quad i = 1 - N. \quad (19)$$

Тогда из (16) и (19) следует, что

$$\frac{\int dE \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) \omega_{\mathbf{P}}(E) \langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE\mathbf{P}}}{\int dE \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) \omega_{\mathbf{P}}(E) \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE\mathbf{P}}} = \frac{M_{\text{tot}} - m_a}{M_{\text{tot}} - m_b}. \quad (20)$$

Так как правая часть этого равенства не зависит от  $T$ , для отношения  $\langle \varepsilon_{\text{kin}}^a \rangle_{NVE\mathbf{P}} / \langle \varepsilon_{\text{kin}}^b \rangle_{NVE\mathbf{P}}$  получим формулу (7), т.е. при произвольном межчастичном взаимодействии кинетическая энергия в  $NVE\mathbf{P}$ -ансамбле распределяется между частицами так же, как и в модельной задаче о твердых сферах [15]. При этом из (4) следует, что

$$\langle \varepsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{NVE\mathbf{P}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T_m \left(1 - \frac{m_i}{M_{\text{tot}}}\right). \quad (21)$$

Полученные результаты допускают простую физическую интерпретацию. Поскольку в  $NVE$ -ансамбле полный импульс не фиксирован, на три степени свободы, соответствующие поступательному движению системы как целого, приходится энергия  $\langle \frac{M_{\text{tot}}V^2}{2} \rangle_{NVE} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T_m$ , где  $\mathbf{V}$  — скорость центра масс. Вклад  $i$ -й частицы в  $\langle \frac{M_{\text{tot}}V^2}{2} \rangle_{NVE}$  пропорционален ее массе  $m_i$  и равен, следовательно,  $\frac{3}{2} k_{\text{B}}T_m \frac{m_i}{M_{\text{tot}}}$ . При  $\mathbf{P} = 0$  (т.е. при  $\mathbf{V} = 0$ ) средняя кинетическая энергия  $i$ -й частицы уменьшается именно на эту величину и составляет поэтому  $\frac{3}{2} k_{\text{B}}T_m \left(1 - \frac{m_i}{M_{\text{tot}}}\right)$ .

Рассуждая подобным образом, можно найти и среднюю кинетическую энергию  $i$ -й частицы при дополнительном ограничении на момент импульса  $\mathbf{J} = 0$ . Будем считать, что частицы (атомы) образуют кластер,

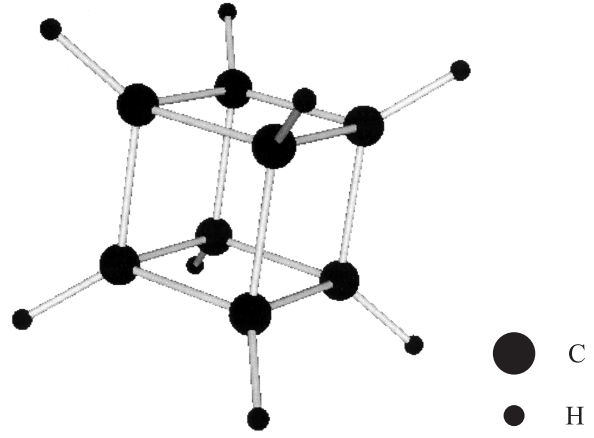


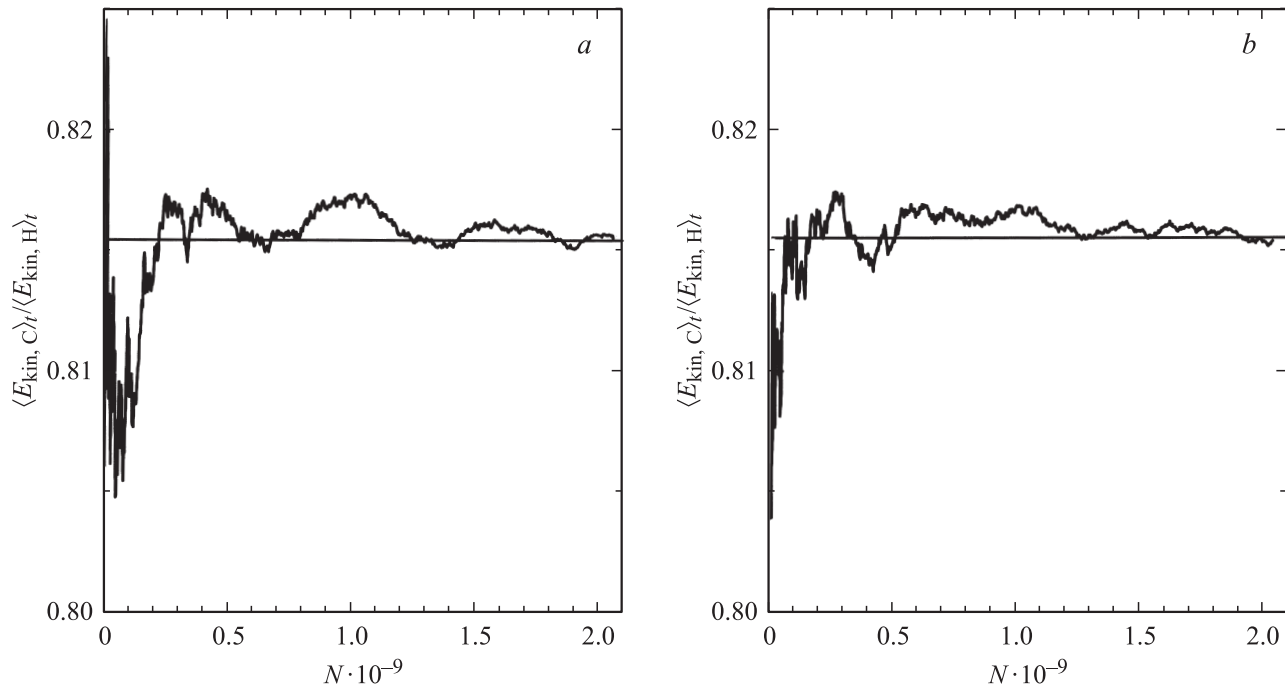
Рис. 1. Кубейн  $\text{C}_8\text{H}_8$ .

в котором каждая из них колеблется около своего положения равновесия. При малой амплитуде этих колебаний на каждую из трех степеней свободы, соответствующих вращению кластера как целого, в  $NVE$ -ансамбле приходится энергия, приближенно равная  $\langle \frac{I_n^{\text{tot}} \Omega_n^2}{2} \rangle_{NVE} = \frac{1}{2} k_{\text{B}}T_m$ , где  $I_n^{\text{tot}}$  — главные моменты инерции кластера относительно его центра масс в равновесном состоянии,  $\Omega_n$  — компоненты вектора угловой скорости ( $n = 1-3$ ). Вклад  $i$ -й частицы в  $\langle \frac{I_n^{\text{tot}} \Omega_n^2}{2} \rangle_{NVE}$  пропорционален ее моменту инерции  $I_n^i$  и равен, следовательно,  $\frac{1}{2} k_{\text{B}}T_m \frac{I_n^i}{I_n^{\text{tot}}}$ . Поэтому при  $\mathbf{J} = 0$  (т.е. при  $\Omega = 0$ ) средняя кинетическая энергия  $i$ -й частицы уменьшается на  $\sum_{n=1}^3 \frac{1}{2} k_{\text{B}}T_m \frac{I_n^i}{I_n^{\text{tot}}}$ , т.е. (с учетом  $\mathbf{P} = 0$ ) становится равной

$$\langle \varepsilon_{\text{kin}}^i \rangle_{NVE\mathbf{P}\mathbf{J}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}T_m \left(1 - \frac{m_i}{M_{\text{tot}}} - \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \frac{I_n^i}{I_n^{\text{tot}}}\right). \quad (22)$$

Хотя выражение (22) получено не строго, а только для близких к равновесному состояний (в которых моменты инерции  $I_n^i$  можно приближенно считать постоянными в процессе эволюции), оно, как показано далее, прекрасно согласуется с данными молекулярной динамики.

Для численного расчета распределения кинетической энергии между атомами разного сорта мы выбрали кубейн  $\text{C}_8\text{H}_8$  [17]. В этом метастабильном кластере атомы углерода расположены в вершинах куба, а атомы водорода — на продолжениях главных диагоналей (рис. 1). Мы использовали неортогональную модель сильной связи для углеводородных систем [18], модифицированную нами в работе [19], исходя из критерия более хорошего соответствия теоретических и экспериментальных значений энергий связи и межатомных расстояний в различных молекулах и кластерах  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Для длин связей в кубейне эта модель дает  $l_{\text{CC}} = 1.5696 \text{ \AA}$  и  $l_{\text{CH}} = 1.0823 \text{ \AA}$ , что близко к экспериментальным значениям 1.571 и 1.097  $\text{ \AA}$  соответственно.



**Рис. 2.** Зависимость отношения  $\langle E_{kin,C} \rangle_t / \langle E_{kin,H} \rangle_t$  средних по времени эволюции кинетических энергий углеродной и водородной подсистем в кубейне  $C_8H_8$  от числа шагов молекулярной динамики  $N$ . Горизонтальная линия соответствует значению  $\langle E_{kin,C} \rangle_{NVEPJ} / \langle E_{kin,H} \rangle_{NVEPJ} = 0.8155$ , вычисленному по формуле (22). Динамическая температура  $T_d = 887$  (a) и 984 К (b).

В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы импульс и момент импульса всей системы были равны нулю. После этого классические уравнения движения Ньютона решались численно с шагом по времени  $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$  с. Полная энергия кластера  $E = E_{pot} + E_{kin}$  оставалась неизменной в процессе моделирования. Энергия возбуждения  $E_{ex}$ , равная разности  $E$  и энергии кубейна в равновесном состоянии, выбиралась не слишком большой (чтобы время жизни кластера до момента его распада было достаточно велико для набора статистики), но и не слишком малой (чтобы автокорреляционные времена, определяемые ангармонизмом колебаний, были по возможности короче). Найденная оптимальная величина  $E_{ex}$  соответствует динамической температуре  $T_d \sim 1000$  К (см. (6)). При этом  $\langle E_{kin} \rangle_t \approx 0.492 E_{ex} \neq 0.5 E_{ex}$ , т.е. эффекты ангармонизма присутствуют, хотя слабо выражены.

На рис. 2 приведены две характерные расчетные зависимости отношения средних по времени эволюции кластера (т.е. по траектории его движения в фазовом пространстве) кинетических энергий углеродной и водородной подсистем от числа шагов молекулярной динамики  $N$ . Статистическая обработка данных дает  $\langle E_{kin,C} \rangle_t / \langle E_{kin,H} \rangle_t = 0.8158 \pm 0.0011$  и  $0.8153 \pm 0.0008$  при динамической температуре  $T_d \approx 900$  и 1000 К соответственно, что в пределах ошибки совпадает с величиной  $\langle E_{kin,C} \rangle_{NVEPJ} / \langle E_{kin,H} \rangle_{NVEPJ} = 0.8155$ , которая получается из (22) с учетом того, что для кубейна  $M_{tot} = 8m_C + 8m_H$ ,  $I_n^{tot} = 8I_n^C + 8I_n^H$ ,  $I_n^H / I_n^C = \frac{m_H}{m_C} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{l_{CH}}{l_{CC}}\right)^2$  и

$m_C = 12m_H$ . Такое хорошее соответствие результатов компьютерного моделирования с формулой (22), с одной стороны, свидетельствует об эргодичности (среднее по ансамблю систем равно среднему по траектории одной системы), а с другой — представляется довольно неожиданным, поскольку эта формула получена в приближении постоянства моментов инерции атомов в процессе эволюции (т.е. в предположении очень слабого изменения формы и размеров кластера), тогда как относительные изменения длин связей при колебаниях кубейна достаточно велики и достигают  $\sim 10\%$  при  $T_d \sim 1000$  К. Интересно, что, как следует из формулы (22), ограничение на момент импульса может приводить к неравномерному распределению кинетической энергии даже в кластерах из атомов с одинаковой массой.

Мы выполнили также моделирование динамики кубейна  $C_8H_8$  при наличии его взаимодействия с атомами буферного газа, имевшего фиксированную температуру и игравшего роль теплового резервуара. Как и ожидалось, распределение атомов водорода и углерода по скоростям после термализации кластера становилось максвелловским независимо от начальных условий. Разбаланс кинетических энергий водородной и углеродной подсистем отсутствовал.

В заключение отметим, что неравномерность распределения кинетической энергии в малых теплоизолированных кластерах из атомов с разными массами может быть довольно существенной, и ее необходимо учитывать при анализе быстро протекающих процессов распада кластеров и их взаимодействия между собой.

## Список литературы

- [1] J.L. Lebowitz, J.K. Percus, L. Verlet. Phys. Rev. **153**, 250 (1967).
- [2] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. Phys. Rev. A **32**, 3030 (1985).
- [3] T. Çağın, J.R. Ray. Phys. Rev. A **37**, 247 (1988).
- [4] J.R. Ray, H. Zhang. Phys. Rev. E **59**, 4781 (1999).
- [5] W.W. Wood, J.J. Erpenbeck, G.A. Backer, jr., J.D. Johnson. Phys. Rev. E **63**, 011 106 (2000).
- [6] C. Xu, G.E. Scuseria. Phys. Rev. Lett. **72**, 669 (1994).
- [7] C.-C. Fu, J. Fava, R. Weht, M. Weissmann. Phys. Rev. B **66**, 045 405 (2002).
- [8] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **47**, 751 (2005).
- [9] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
- [10] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 73 (2006).
- [11] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 217 (2006).
- [12] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **48**, 2104 (2006).
- [13] Л.А. Опенов, И.В. Давыдов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **85**, 418 (2007).
- [14] J. Jellinek, A. Goldberg. J. Chem. Phys. **113**, 2570 (2000).
- [15] R.B. Shirts, S.R. Burt, A. M. Johnson. J. Chem. Phys. **165**, 164 102 (2006).
- [16] Д.И. Блохинцев. Основы квантовой механики. Наука, М. (1976). 664 с.
- [17] P.E. Eaton, T.W. Cole, jr. J. Am. Chem. Soc. **86**, 962 (1964).
- [18] J. Zhao, J.P. Lu. Phys. Lett. A **319**, 523 (2003).
- [19] А.И. Подливаев, М.М. Маслов, Л.А. Опенов. Инженерная физика, № 5, 42 (2007).