

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

Z. A. Insepov, E. M. Karatajev, The clusters growth and evaporation rate constant calculation by using of molecular dynamics method for condensation behind the shock front, *Matem. Mod.*, 1993, Volume 5, Number 8, 48–56

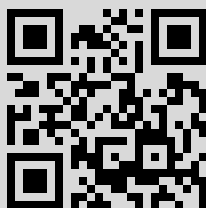
Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 178.91.253.95

September 22, 2017, 11:46:37



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

том 5 номер 8 год 1993

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ КОНСТАНТ РОСТА И ИСПАРЕНИЯ КЛАСТЕРОВ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

© З.А. Инсепов, Е.М. Каратаев

Казахский политехнический институт

Предложена молекулярно-динамическая модель расчета констант скоростей роста и испарения кластеров. Проведены расчеты для кластеров небольших размеров. На основе химического механизма конденсации получено характерное время конденсации, которое находится в неплохом согласии с экспериментом по конденсации железа за фронтом ударной волны.

THE CLUSTERS GROWTH AND EVAPORATION RATE CONSTANCE CALCULATION BY USING OF MOLECULAR DYNAMICS METHOD FOR CONDENSATION BEHIND THE SHOCK FRONT

Z.A. Insepov, E.M. Karatajev

Molecular dynamics model of calculation of the growth and evaporation rate constants of clusters is proposed. Calculations for small clusters are carried out. On the basis of the chemical mechanism the characteristic time of condensation is achieved, which is in available agreement with experiment on condensation of iron vapors behind the shock front.

При прохождении ударной волны в газе, содержащем примесь летучего металлоорганического соединения, происходит термический распад последнего с появлением сильно пересыщенного металлического пара. Конденсация этого пара исследовалась экспериментально и теоретически в работах Бауэра с сотрудниками [1-4] и Заслонко с сотрудниками [5-7]. В работе [3] на основе одновременного измерения коэффициента поглощения лазерного излучения за фронтом ударной волны (УВ) и коэффициента рассеяния Рэлея была найдена линейная зависимость от времени среднего радиуса кластеров свинца с числом атомов в кластере $n \gg 1$. В рамках простой кинетической модели роста кластеров было показано, что для совпадения результатов расчета с экспериментом необходимо ввести коэффициент прилипания атома к кластеру со значением $\alpha = 1/3$. В работе [5] изучение конденсации атомов железа за фронтом УВ было дополнено измерением плотности газа атомно-абсорбционным методом. Было отмечено, что из-за высоких пересыщений, достигаемых в эксперименте, критический размер кластера мал, так что характерное время конденсации непосредственно определяется вероятностью образования малых кластеров. Авторы работ обеих групп показали, что их результаты сильно расходятся с классической теорией нуклеации. Для устранения расхождений авторы [5] предполо-

жили, что возможен новый механизм зародышеобразования – химический, с участием молекул $FeCO$.

В [8–9] были представлены результаты наших расчетов методом молекулярной динамики (МВ) роста и испарения малых кластеров, когда не используются жидкокапельные представления и равновесные формулы.

Различные стороны такого подхода рассматривались в других работах. Так, в работе Бауэра с соавторами [4] численно решалась система кинетических уравнений для плоскостей кластеров из $2+80$. Однако вызывает сомнение применение модели твердых сфер и понятия "принудительного" равновесия для расчета констант роста и испарения. Кроме того, авторы [4] рассмотрели лишь бинарный механизм образования малых кластеров. Сами авторы отмечают, что фундаментальный вопрос вычисления констант остается открытым. В работах [10–12] для расчета вероятностей образования и распада кластеров из небольшого числа атомов $n=3,4,5$ был предложен метод МД. В рамках квазистационарного приближения для плотностей возбужденных (квазисвязанных) кластеров авторам этих работ удалось вычислить константы скорости распада кластеров. Оказалось, что распад кластеров с фиксированной полной внутренней энергией происходит в соответствии с теорией мономолекулярного распада Райса-Рамспергера-Касселя (РПК). Рассмотрены системы, близкие к состоянию равновесия. В работе Гадиянка с сотрудниками [13] метод МД был применен для прямого моделирования процесса испарения кластеров с $n=6+135$ и испарения с плоской жидкой поверхности. Предполагалось, что коэффициент конденсации мономер-кластер равен единице. Подстановка полученных скоростей испарения в формулы для стационарной скорости зародышеобразования показала значительное отличие результатов от классической теории. В работе Беданова [14] методом МД были вычислены коэффициенты конденсации атомов газа к кластерам из $n=2+100$ атомов. В работе Лю и Чекмарева [15] методы традиционной молекулярной, а также броуновской динамики применялись для описания процесса испарения кластеров с $n=3,9,13$ как в вакууме, так и в термостате. В работе Крестинина [16] предложена неизотермическая модель конденсации, которая более реалистично учитывает обмен энергией n – частичных комплексов со средой.

Целью данной работы является дальнейшее применение молекулярно-динамической модели расчета кинетических коэффициентов роста и испарения небольших кластеров. Рассчитанные коэффициенты затем применяются для вычисления характерных параметров компенсации паров Fe за фронтом УВ.

1. Вероятности элементарных актов.

Основой молекулярно-кинетического подхода к вычислению кинетических констант является определение вероятностей элементарных актов прилипания и испарения атом-кластер, а также сечений всех возможных процессов методом МД. Для определения вероятностей в случае соударений использована следующая схема столкновения. Атом A налетает на n – мер A_n с определенным прицельным параметром p и относительной скоростью v , соответствующей температуре газа. Начальные координаты атомов кластера выбирались равновесными для низкой температуры [17]. Затем методом масштабирования скоростей температура кластера приводилась к заданной. Ориентация кластера относительно падающего атома задается случайно с равномерной плотностью вероятности. Все атомы взаимодействуют между собой согласно модельного потенциала Лен-

лард-Джонса (Л-Д):

$$V(r) = 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right],$$

где ϵ , σ — параметры потенциала Л-Д, r — расстояние между атомами. Рассчитываемые методом МД величины выражаются в единицах потенциала Л-Д: энергия — в единицах ϵ , расстояние — в единицах σ , время — в единицах $\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$, температура — в единицах ϵ/k_B , где k_B — постоянная Больцмана. Затем численно решаются уравнения движения Ньютона всех атомов. Рассчитывается относительно число траекторий падающего атома, приводящих к различным исходам — прилипанию (формированию кластера размером $n+1$), возбуждению его или стабилизации (снятию избыточной энергии). Таким образом, находятся коэффициенты $\alpha_i = N_i/N_0$, где $i = f, e, s$ означает соответственно формирование (f), возбуждение (e) и стабилизацию (s), N_i — число траекторий, приводящих к благоприятному исходу, N_0 — полное число траекторий. Кроме того, вычисляется также k_d — константа скорости молекулярного распада. В расчетах использовался комбинированный критерий определения кластера, согласно которому вначале находится геометрическое скопление частиц, а затем проводится расчет полной относительной энергии [18].

Перейдем теперь к рассмотрению результатов расчетов. Вероятность формирования кластера из $n+1$ атомов вычислялась по методике, предложенной в работах [10–12]: строится график временной зависимости относительно числа кластеров $N(t)/N_0$, не распавшихся к моменту времени t . Данная зависимость ложится на прямую для времен, больших некоторого времени τ , зависящего от размера кластера. Продолжая эту прямую до пересечения с осью ординат, получают величину α_f .

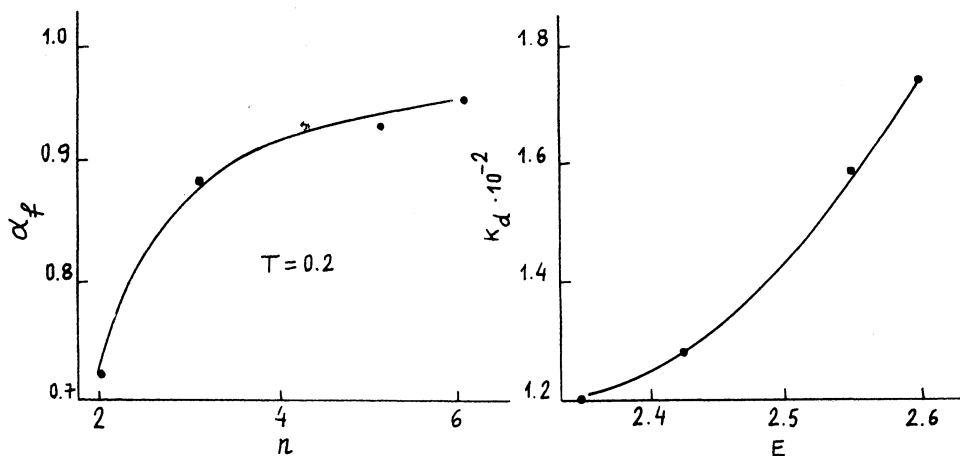


Рис.1-2

На рис.1 показана зависимость вычисленной таким образом вероятности формирования кластера от числа атомов в кластере-мишени. В расчетах число

траекторий бралось не менее 200.

Как было показано в работах [10-12], распад образовавшегося кластера из $n+1$ атомов происходит по закону мономолекулярного распада с константой скорости распада k_d , которая может быть определена из наклона временной зависимости $\ln(N(t)/N_0$. На рис.2 представлена зависимость константы скорости распада тримера, образованного при столкновении мономера и димера, от полной внутренней энергии тримера E (отсчет энергии производится от минимума полной потенциальной энергии тримера). Полученные значения k_d хорошо аппроксимируются формулой, даваемой теорией РПК:

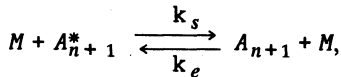
$$k_d = D(1 - E_0/E)^{s-1},$$

где $s=3n-6$, а D и E_0 – параметры, подбираемые из условия наилучшего совпадения теоретической кривой и рассчитанных точек.

Рассмотрим теперь процессы возбуждения и стабилизации кластера при столкновении его с атомом. Считалось, что кластер возбуждается, если налетающий атом в результате столкновения отлетает с потерей некоторой доли первоначальной энергии. Кластер стабилизируется, если столкновение приводит к уменьшению его полной внутренней энергии.

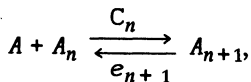
2. Квазихимическая модель роста и испарения кластеров.

Согласно этой модели [19] пересыщенный пар состоит мономеров A , возбужденных кластеров A_n^* и стабильных кластеров $A_n(n \geq 2)$. Рост и испарение кластеров изображается следующей схемой:



где M – любая частица газа, $k_f = \alpha_f \circ Z$, $k_s = \alpha_s \circ Z$, $k_e = \alpha_e \circ Z$, $Z = \pi r_m^2 \circ v$, r_m – максимальный прицельный параметр.

Если для возбужденных кластеров выполняется условие квазистационарности $d[A_{n+1}^*]/dt=0$, то схема образования (1) может быть упрощена и рассмотрена следующая:



которая уже формально не содержит возбужденных кластеров. Здесь

$$c_n = k_f \cdot k_s [M] / (k_d + k_s [M]), \quad e_{n+1} = k_d \cdot k_e [M] / (k_d + k_s [M]).$$

Из константы скорости роста c_n можно извлечь коэффициент прилипания:

$$\alpha_n = c_n / \pi r_m^2 \circ v \tag{2}$$

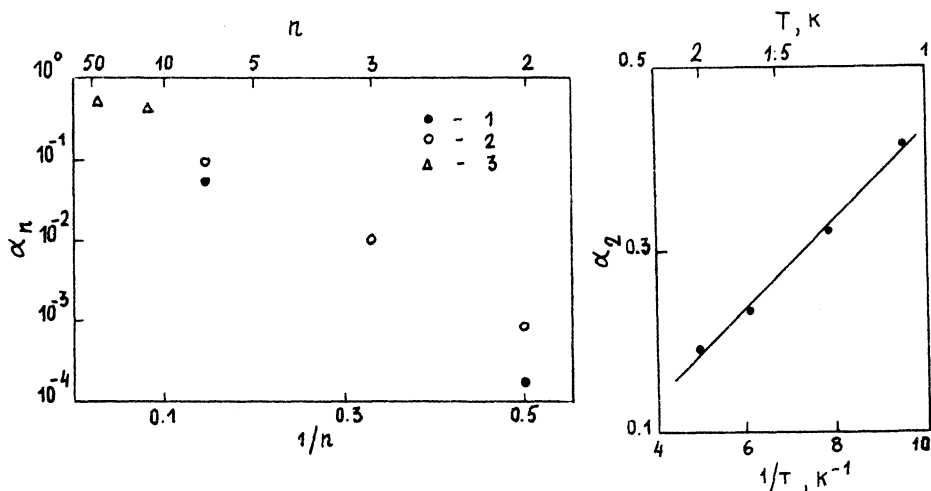


Рис.3. Зависимость коэффициента прилипания от размера кластера.
1 — наш расчет, $[M] = 1.88 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 — расчет [20];
3 — расчет [14].

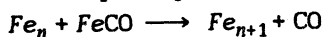
Рис.4.

На рис. 3 представлена зависимость рассчитанного по формуле (2) коэффициента прилипания α_n атома к кластеру из частиц. На этом же рисунке показаны значения коэффициентов прилипания атома к кластеру из $n=2,3,6$ атомов Ar, полученные в работе [20] косвенным путем. Авторы [20] численно решали систему кинетических уравнений для плотностей кластеров и подбирали коэффициенты прилипания атомов к кластерам из условия наилучшего совпадения расчета с экспериментом [21]. Отметим, что значения α_n из работы [20] не зависят от температуры. Кроме того, показаны две точки для $n=13$ и 47 , $T=0,25$, рассчитанные методом МД в работе [14].

3. Конденсация паров Fe за фронтом УВ.

Рассмотрим кинетику конденсации атомов Fe за фронтом УВ. Степень пересыщения, достигаемая за фронтом УВ, настолько высока, что критическим кластером, характеризующим кинетику процесса, является димер [5].

В работе [5] экспериментально измерялось характерное время конденсации, в течение которого выделялось $2/3$ всей теплоты конденсации паров Fe, образовавшихся при прохождении УВ через Ar с малой добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Полученные при этом времена конденсации $\sim 10^{-6} + 10^{-5}$ с не могли быть объяснены в рамках обычной модели роста: трехчастичного образования димера и бинарного механизма присоединения атома Fe к кластеру. Авторы [5] предположили, что в этом случае образование кластеров малых размеров скорее всего происходит в бинарных реакциях с участием неразложившейся молекулы FeCO :



(3)

В данном разделе работы в рамках молекулярно-кинетического подхода вычисляются характерное время конденсации паров Fe для химического механизма димеризации (3). Схема столкновения атома Fe с молекулой $FeCO$ такая же, как и в разделе 1. Потенциал взаимодействия всех частиц между собой выбирался в виде потенциала Л-Д с параметрами $\epsilon_{Fe-Fe} = 7600K$, $\sigma_{Fe-Fe} = 2,95\text{Å}$, $\epsilon_{Fe-CO} = 4942K$, $\sigma_{Fe-CO} = 3,32\text{Å}$ [1]. Методом МД рассчитывались траектории всех трех частиц от начала падения до завершения процесса столкновения. В результате соударения наблюдались следующие процессы: упругое рассеяние атома Fe , димеризация атомов Fe с вылетом CO , обмен атомами Fe и диссоциация молекулы $FeCO$. На рис.4 представлена зависимость вероятности димеризации по схеме (3) от температуры.

Аналогично тому, как это было сделано в работе [5] для трехчастичного механизма димеризации, можно получить формулу для минимального характерного времени конденсации в случае образования димера в бинарной реакции (3):

$$\tau_c = 108/K^3 \cdot K_2 \cdot [Fe]_0^3 \cdot [FeCO]_0 \quad (4)$$

где K – константа скорости роста в бинарных соударениях, K_2 – константа образования димера в реакции с участием $FeCO$, $[Fe]_0$ и $[FeCO]_0$ – начальные конденсации атомов Fe и молекул $FeCO$.

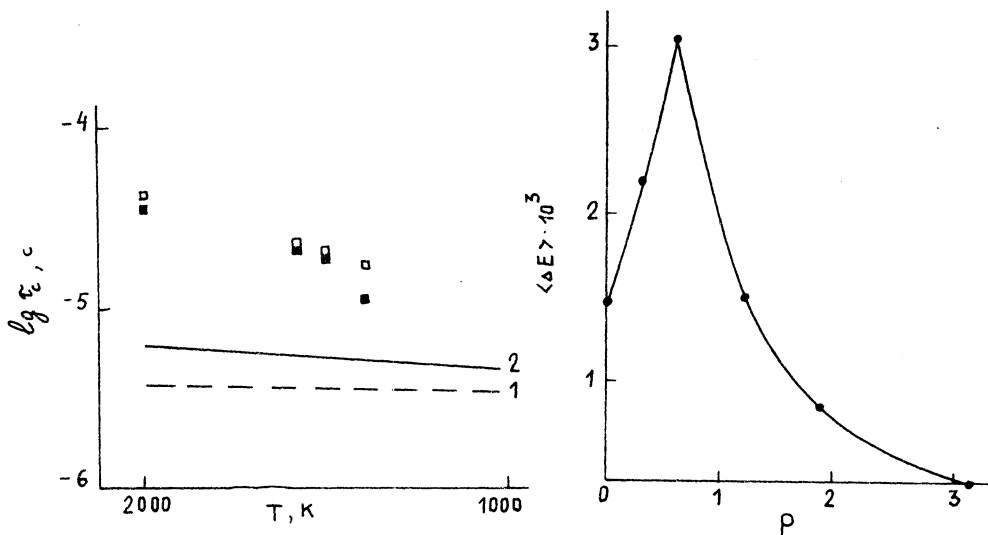


Рис.5. Характерное время конденсации в зависимости от температуры. Экспериментальные данные: \square – максимальное время конденсации, \blacksquare – минимальное время конденсации, $[Fe(CO)_5]_0 = 10^{16} \text{см}^{-3}$ [5].

Рис.6. Зависимость средней доли переданной энергии атому димеру от прицельного параметра. $v=1,5$.

На рис.5 представлено сравнение рассчитанных по формуле (4) значений характерных времен конденсации с полученными экспериментально [5] при раз-

личных температурах.

Линия 1 соответствует вероятности димеризации $\alpha_2=1$. Линия 2 построена с учетом зависимости вероятности димеризации от температуры.

Таким образом можно сделать вывод, что результаты данной работы не противоречат предположению [5] о возможном участии молекул $FeCO$ в процессе конденсации в парах Fe за фронтом УВ. Для более тщательного сравнения результатов наших расчетов с экспериментом, необходимо привлечь уравнения неизотермической кинетики конденсации [16, 22, 23].

4. Возбуждение димера и распад тримера.

В данном разделе отметим некоторые интересные особенности процессов возбуждения и распада кластеров, обнаруженные в результате моделирования их методом МД.

В процессе моделирования столкновения атома с димером анализировалась передача энергии атома во вращательные, колебательные и трансляционные степени свобод димера. Было получено, что передача энергии столкновения в колебательные степени свобод сильно затруднен, что объясняется большой величиной параметра Мессе: $\omega L/v \sim 10$, где ω – частота колебаний атомов в димере, L – характерная линия. Таким образом, этот факт соответствует адиабатической "жесткости" колебательных степеней свобод кластера при столкновении его с атомом газа.

Вероятность возбуждения вращения димера значительно повышает вероятность колебательного возбуждения. На рис.6 показана зависимость средней доли переданной энергии атома кластеру от прицельного параметра.

Наличие максимума при $p \approx 0,6$ объясняется тем, что при этом прицельный параметр равен среднему расстоянию между атомами в димере. Важность вращательных степеней свобод для процессов роста кластеров отмечалась ранее в [10-12].

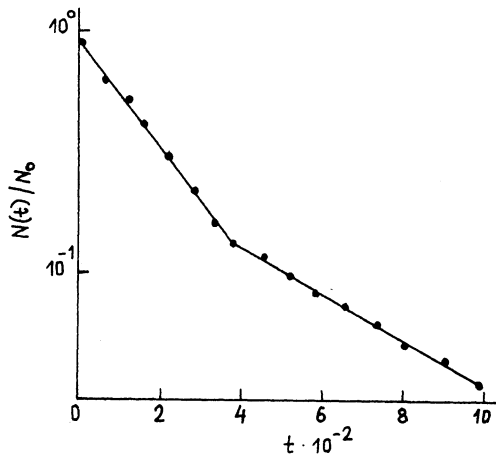


Рис.7. Зависимость относительного числа нераспавшихся тримеров с энергией $E=2,97$ от времени.

На рис. 7 представлен процесс распада кластера из трех атомов. Видно наличие двух характерных участков временной зависимости относительного

числа нераспавшихся к моменту времени t возбужденных, т.е. обладающих избыточной энергией, кластеров. Пологий участок соответствует равновесному распаду кластера с константой k_d , согласующейся с теорией РПК. Более крутой начальный участок зависимости $N(t)/N_0$, который появляется лишь при больших прицельных параметрах столкновений может соответствовать неравновесному распаду "столкновительного" комплекса, в котором не успевает происходить перераспределение энергии соударения по всем степеням свобод кластера.

Авторы благодарят Г.Э.Нормана за постановку задачи и внимание к работе, И.С.Заслонко, Г.В.Гадияка, А.А.Вострикова, С.Ф.Чекмарева, Е.Г.Колесниченко, А.Л.Иткина за плодотворные обсуждения и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freund H.J. Homogeneous Nucleation in Metal Vapors. 2. Dependence of the Heat of Condensation on Cluster Size. // J.Phys.Chem., 1977, V.81, № 10, P.994-1000.
2. Frurip D.J., Bauer S.H. Homogenous Nucleation in Metal Vapors. 3. Temperature Dependence of the Critical Supersaturation Ratio for Iron, Lead, Bismuth // J.Phys.Chem., 1977, V.81, № 10, P.1001-1006.
3. Frurip D.J., Bauer S.H. Homogeneous Nucleation in Metal Vapors. 4. Cluster Growth Rates from Light Scattering. // J.Phys.Chem., 1977, V.81, № 10, P.1007-1015.
4. Bauer S.H., Frurip D.J. Homogeneous Nucleation in Metal Vapors. 5. A Self-Consistent Kinetic Model. // J.Phys.Chem., 1977, V.81, № 10, P.1015-1024.
5. Айзатуллин С.К., Заслонко И.С., Смирнов В.Н., Сутугин А.Г. Исследование конденсации паров железа при распаде $Fe(CO)_5$ в ударных волнах. // Химическая физика, 1985, т.4, № 6, с.851-856.
6. Айзатуллин С.К., Заслонко И.С., Смирнов В.Н., Кинетика конденсации паров железа в ударных волнах. // Химическая физика, 1989, т.3, № 10, с.1400-1407.
7. Крестинин А.В., Смирнов В.Н., Заслонко И.С. Кинетическая модель разложения $Fe(CO)_5$ и конденсация железа за ударной волной. // Химическая физика, 1990, т.9, № 3, с.418-425.
8. Инсенов З.А., Каратаев Е.М., Норман Г.Э. Кинетическая модель гомогенной конденсации паров металлов в ударных трубах. // Тезисы школы-семинара "Фунд. пробл. физики уд. волн.", Черногловка, 1987, т.1, ч.2, с.219-221.
9. Инсенов З.А., Каратаев Е.М., Норман Г.Э. Кинетическая модель гомогенной конденсации паров металлов за фронтом ударной волны. // Сб. научн. трудов школы-семинара "Вопр. физики и газодин. уд. волн.", Черногловка, 1988, т.2, с.42-44.
10. Brady J.W., Doll J.D., Thompson D.L. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A + A_n \rightarrow A_{n+1}^*$ // J.Chem.Phys., 1979, V.71, № 3, P.2467-2472.
11. Brady J.W., Doll J.D., Thompson D.L. Cluster dynamics: Further classical trajectory studies of $A + A_n \rightarrow A_{n+1}^*$ // J.Chem.Phys., 1980, V.73, № 6, P.2767-2772.
12. Brady J.W., Doll J.D., Thompson D.L. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A_n \rightarrow A_{n+1}^* + A$ // J.Chem.Phys., 1981, V.74, № 2, P.1026-1028.
13. Беданов В.М., Ваганов В.С., Гадияк Г.В., Коднев Г.Г. Численное моделирование испарения лэнгмювских кластеров и расчет скорости зародышеобразования в пересыщенном паре, // Химическая физика, 1988, т.7, № 3, с.412-419.
14. Беданов В.М. Коэффициент конденсации малых кластеров и его влияние на скорость зародышеобразования. Расчет методом молекулярной динамики. // Химическая физика, 1988, т.8, № 1, с.117-121.
15. Лю Ф.С., Чекмарев С.Ф. Применение методов молекулярной динамики для исследования характеристик малых кластеров. // Препр. ИТФ СО АН СССР, № 189, Н., 1988, 25с.
16. Крестинин А.В. Простая модель неизотермической гомогенной конденсации в газах. // Химическая физика, 1986, т.5, № 2, с.240-249.

16. *Крестинин А.В.* Простая модель неизотермической гомогенной конденсации в газах. // *Химическая физика*, 1986, т.5, № 2, с.240-249.
17. *Eiters E.D., Kaelberer J.* Thermodynamic properties of small aggregates of rare-gas atoms. // *Phys.Rev.A.*, 1975, V.11, № 3, P.1068-1079.
18. *Валуев А.А., Желудков С.В., Инсепов З.А., Подлипчук В.Ю.* Моделирование кинетики образования кластеров в двухкомпонентной среде методом молекулярной динамики. // *Журнал физической химии*, 1989, т.63, № 6, с. 1469-1475.
19. *Гордиец Б.Ф., Шелепин Л.А., Шмоткин Ю.С.* Кинетика изотермических процессов гомогенной конденсации. // *Труды ФИАН СССР*, 1984, т.145, с. 189-219.
20. *Yang S.N., Lu T.M.* The sticking coefficient of Ar on small Ar clusters. // *Solid State Commun.*, 1987, V.61, № 6, P.351-354.
21. *Milne T.A., Greene F.T.* Mass Spectrometric Observations of Argon Clusters in Nozzle Beams. 1.General Behavior and Equilibrium Dimer Concentrations. // *J.Chem.Phys.*, 1967, V.47, № 10, P.4095-4101.
22. *Богданов А.В., Горбачев Ю.Е., Дубовский Г.В.* и др. Равновесные решения квазихимической модели конденсации. // *Препр. ФТИ АН СССР им. А.Ф. Иоффе*, № 1163, Л., 1987. 40с.
23. *Иткин А.Л., Колесниченко Е.Г.* О роли неравновесности в кинетике конденсации. // *ДАН СССР*, 1990, т.311, № 3, с.557-559.

Поступила в редакцию
18.07.91.