

УДК 532.74

СТРУКТУРА МЕЖЧАСТИЧНОГО ПРОСТРАНСТВА В БОЛЬШИХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УПАКОВКАХ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ АТОМОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПРИМЕСНЫХ ЧАСТИЦ

© 2005 В.П. Волошин, Ю.И. Наберухин*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 28 апреля 2004 г.*

Методом Монте-Карло построены модели из 100 000 атомов, взаимодействующих с потенциалом Леннарда—Джонса, при разных значениях плотности и температуры. В них исследована структура пустого пространства, в котором может перемещаться пробная частица с диаметром, меньшим диаметра атомов матрицы. Найдены пороги перколяции, при которых возникают "бесконечные" полости, пронизывающие все пространство модели. При изменении плотности и температуры приготовления матрицы происходит нетривиальное перераспределение объема между полостями разного типа. Методом молекулярной динамики установлено, что в среднем довольно быстро устанавливается обычный (эйнштейновский) закон диффузии, однако закономерности движения частиц в полостях разного типа более сложны и специфичны для каждого вида полостей. Это должно приводить к разному протеканию химической реакции в разных локальных областях матрицы.

Ключевые слова: компьютерные модели, аморфные системы, межатомное пространство, подвижность примесных частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, кинетика многих химических реакций в стеклообразных (аморфных) средах принципиально отличается от таковой в жидкостях или газах [1—3]. Причины этого явления в настоящее время далеко не всегда ясны. Но можно указать по крайней мере два фактора, отличающие протекание процессов в твердых матрицах. Во-первых, в твердой фазе вместе с химической реакцией происходит изменение структуры матрицы, подстраивающейся под изменения в структуре реагирующих молекул. Во-вторых, в стеклообразных матрицах, молекулы которых малоподвижны, реагирующие частицы могут двигаться только по свободному объему, образуемому структурой матрицы. Оба эти фактора обуславливают неоднородность среды, в которой происходит химическая реакция: в разных локальных участках матрицы реакция может протекать с разной скоростью, и в результате наблюдаемые средние закономерности будут отличаться от простых законов химической кинетики. В данной работе мы занимаемся только вторым фактором, опираясь на наш опыт изучения структуры пустого пространства в компьютерных моделях [4—8].

Мы используем простейшую модель: матрица состоит из неподвижных сферических частиц, взаимодействующих с потенциалом Леннарда—Джонса. Методом Монте-Карло нами сгенерированы несколько таких моделей при различных термодинамических условиях, соответствующих жидкому и аморфному состоянию. В каждой из моделей мы исследуем структуру пустого пространства, доступного для перемещения примесной частицы определенного размера, методами Вороного—Делоне, совмещенными с перколяционным анализом [4—6]. Подразумева-

* E-mail: naber@ns.kinetics.nsc.ru

ется, что примесные частицы — это подвижные реагенты (например, молекулы кислорода), вступающие в химическую реакцию с другими реакционными центрами, жестко закрепленными в матрице и в очень малой концентрации равномерно распределенными по пространству модели.

Примесная частица, помещенная внутри пустого пространства матрицы, может перемещаться по некоторой ограниченной области. Назовем эту область отдельной полостью. Очевидно, что разбиение на отдельные полости зависит от размера самой примесной частицы: если этот размер очень мал, все пустое пространство модели будет представлять для нее одну единственную полость. Напротив, если размер частицы очень велик, матрица может вовсе не содержать места для ее размещения. В промежуточном случае пустое пространство модели содержит целый набор полостей различного объема, формы и протяженности. Однако, если радиус частицы не превышает некоторого критического значения, одна из полостей будет существенно отличаться от остальных: это "перколяционная" или "бесконечная" полость. Эта полость пронизывает все пространство модели от одной его границы до противоположной и имеет объем, сравнимый с объемом самой модели.

При малой концентрации реагентов примесная частица сможет вступить в химическую реакцию с неподвижным реагентом только в том случае, если она способна перемещаться по достаточно большому объему. Это возможно только при движении частицы в перколяционной полости, тогда как в конечных полостях перемещение частицы ограничено ее объемом. Однако заключенная в конечную полость движущаяся частица через некоторое время может покинуть ее, преодолев барьер между полостями за счет своей кинетической энергии. Таким образом, протекание химической реакции определяется распределением пустого объема между конечными кластерами и бесконечной полостью, а также вероятностью выхода примесной частицы в перколяционную полость. Все эти моменты мы подробно исследовали при разных значениях температуры и плотности приготовления матрицы. Наконец, мы изучили методом молекулярной динамики особенности движения примесных частиц по полостям разного типа и процесс установления эйнштейновского закона диффузии.

Хотя рассмотренные модели очень просты, полученные результаты оказались далеко не тривиальными. Движение примесной частицы в аморфной матрице действительно зависит от локального устройства пустого пространства, в котором она движется, и весьма чувствительно к температуре и плотности.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ

Каждая модель содержала 100 000 атомов, взаимодействующих с потенциалом Леннарда—Джонса $V_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, в кубическом объеме с периодическими граничными условиями при трех различных значениях плотности* ($\rho^* = 0,7; 0,85; 0,9$) и девяти различных значениях температуры (T^* от 0,8 до 0 с шагом 0,1). Процедура расчета заключалась в следующем. Для каждого значения плотности генерировали случайную разреженную упаковку атомов, которую затем сжимали простым масштабированием координат для достижения необходимой плотности. Затем в модели устанавливали наибольшую температуру ($T^* = 0,8$) и систему релаксировали в NVT -ансамбле. Далее температуру понижали на 0,1 и систему релаксировали для получения следующей конфигурации. Релаксацию на каждом этапе проводили до тех пор, пока среднее уменьшение энергии за один цикл (один шаг процедуры Монте-Карло для каждого атома) не достигало значения 10^{-6} , а изменение давления за 1000 циклов не становилось заметно меньше амплитуды его осцилляций на том же участке. В результате каждый этап составлял от 2000 циклов при высокой температуре до 100 000 циклов при низкой. Конечные конфигурации каждого этапа релаксации использовали в качестве моделей твердой матрицы для последующего анализа пустого пространства и изучения диффузии примесных частиц. На создание

* Для моделей из частиц, взаимодействующих с потенциалом Леннарда—Джонса, приведенные плотность и температура равны: $\rho^* = \sigma^3 \rho$, $T^* = kT/\epsilon$, где $\rho = N/V$ — плотность частиц. Тройной точке соответствуют $\rho^* = 0,85$ и $T^* = 0,67$.

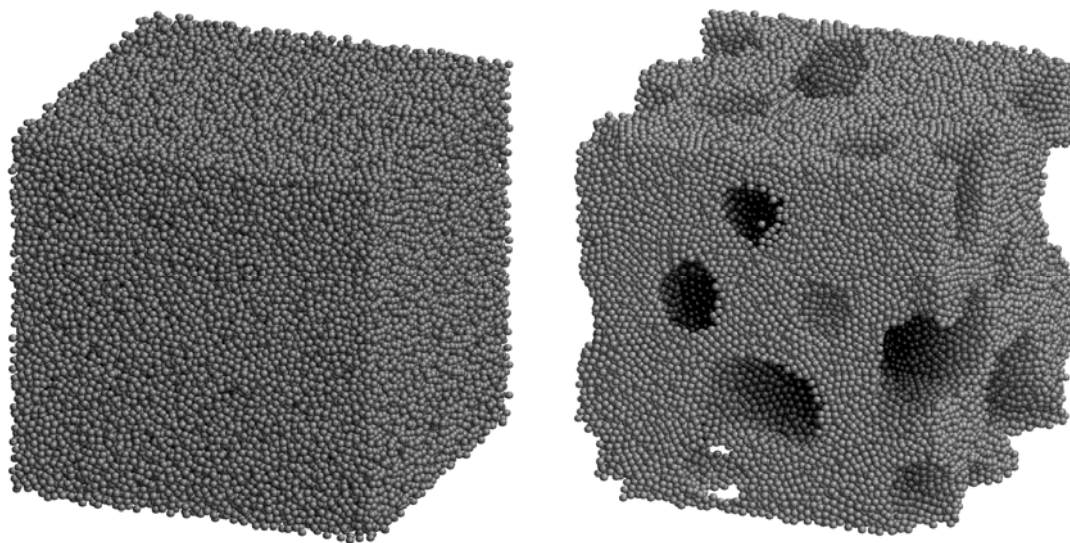


Рис. 1. Модели из 100 000 частиц при приведенной плотности упаковки 0,7. Приведенная температура 0,8 (слева) и 0,1 (справа)

всех 27 хорошо отрелаксированных моделей было потрачено более полутора лет машинного времени — в пересчете на один персональный компьютер с процессором AMD 1000 МГц.

На рис. 1 показан для примера общий вид двух моделей. На основе подобных изображений всех наших моделей можно сделать заключение, что при самой высокой температуре ($T^* = 0,8$) все модели однородны: атомы практически равномерно распределены по объему модели (см. рис. 1, слева). Однако при уменьшении температуры сплошность моделей теряется — образуются крупные полости и области с плотной упаковкой атомов между ними (см. рис. 1, справа). При плотности 0,7 полости появляются уже при температуре 0,7. С повышением плотности до 0,85 температура появления полостей уменьшается до 0,3. И только при наиболее высокой плотности упаковки ($\rho^* = 0,9$) полости не появляются вовсе, и модель остается однородной при любой температуре. (Фазовый переход потери сплошности мы исследовали ранее на моделях из 8000 атомов [9, 10].) Диаметр полостей зачастую превышает 10 диаметров частиц, т.е. в малых моделях, состоящих из ~ 1000 частиц (которые обычно используются в компьютерном моделировании), изучать такие полости в принципе невозможно. Это и показывает необходимость конструирования больших моделей.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА МОДЕЛЕЙ

На рис. 2 показаны функции радиального распределения и структурные факторы для ряда моделей. Мы предпочитаем изображать не парные корреляционные функции $g(r)$, а *модифицированные* парные корреляционные функции $4\pi r^2[g(r) - 1]$, поскольку на них лучше прослеживаются дальние осцилляции. В качестве единицы измерения расстояний здесь и везде ниже использован диаметр атома, т.е. положение минимума потенциала Леннарда—Джонса $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$. Общий вид радиальных функций однозначно показывает, что все наши модели соответствуют жидкому (при $T^* = 0,8$, см. рис. 2, а) или аморфному состоянию вещества (см. рис. 2, б, где наблюдается дублетная структура второго максимума — характерный признак аморфного состояния).

Модели на рис. 2, а относятся к пространственно однородным. Мы видим, что положение первых пиков как в радиальной функции ($r_1 = 1$), так и в структурном факторе ($Q_1 \approx 7,50$) практически не зависит от плотности; при уменьшении плотности увеличивается затухание осцилляций в радиальной функции и растет ширина главного пика структурного фактора. При наименьшей плотности ($\rho^* = 0,7$) в структурном факторе при малых волновых числах (левее ос-

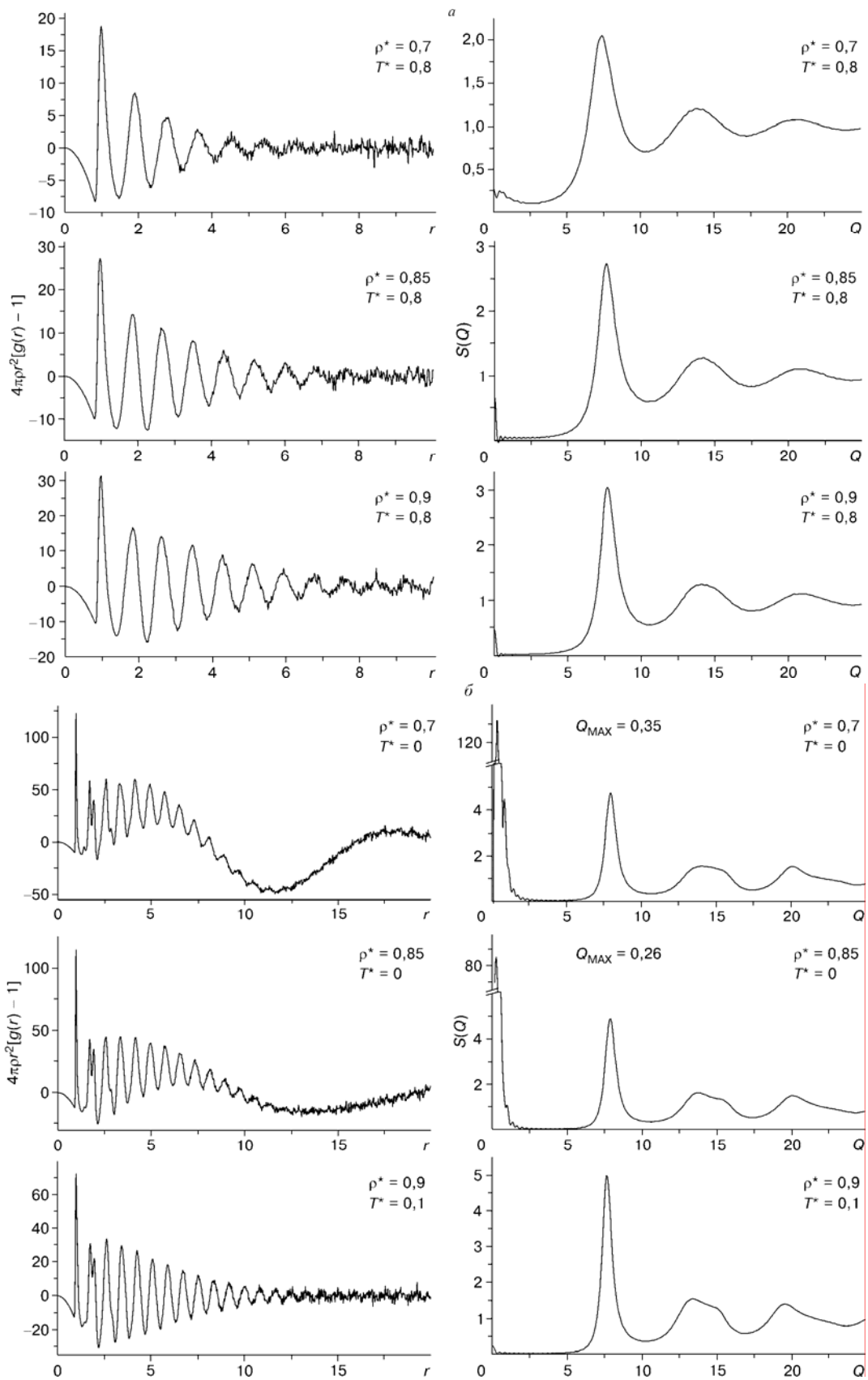


Рис. 2. Радиальные функции и структурные факторы моделей с различной плотностью:
 а — при $T^* = 0,8$, б — при $T^* = 0$ и $0,1$

новного максимума) появляется заметная интенсивность, что свидетельствует о развитых флюктуациях плотности.

При наличии в модели больших полостей (см. рис. 1, справа) на радиальной функции появляется дополнительная низкочастотная осцилляция (см. рис. 2, б). На кривой структурного фактора ей соответствует малоугловой пик, который есть не что иное как так называемый "первый острый дифракционный пик" (или префик), природу которого интенсивно обсуждают в современной литературе [11—14]. Появление низкочастотной осцилляции и префика является хорошим критерием наличия больших полостей в структуре модели. Когда модель однородна, ни осцилляций, ни префика нет (см. рис. 2, б, внизу, для $\rho^* = 0,9$ и $T^* = 0,1$). Но самое удивительное — это то, что в наших моделях префик хорошо сформирован и очень узок (чему соответствует низкочастотная осцилляция практически синусоидальной формы). Это означает, что полости слабо отличаются друг от друга по размеру и хорошо скоррелированы по взаимному положению. Основанием для такого вывода служит работа [14], где было показано, что при случайном распределении даже одинаковых полостей префик не формируется. При $\rho^* = 0,7$ префик расположен при $Q_{\text{преп}} = 0,35$, что в 22 раза меньше, чем положение главного пика структурного фактора (см. рис. 2, б, вверху); таким образом, в среднем полости находятся друг от друга на расстоянии в 22 диаметра атома. Аналогично, при $\rho^* = 0,85$, $Q_{\text{преп}} = 0,26$, т.е. полости находятся на расстоянии в 30 диаметров атома.

СТРУКТУРА ПУСТОГО ПРОСТРАНСТВА МОДЕЛЕЙ

Для описания пустого пространства мы используем метод Вороного—Делоне, неоднократно применявшийся нами ранее [4—8]. В рамках этого метода все пространство модели однозначно, без зазоров и наложений разбивается на симплексы Делоне (тетраэдры общей формы). Вершины каждого симплекса представляют собой центры четырех ближайших атомов, образующих элементарную полостную конфигурацию. Сфера, вписанная между данными атомами, обязательно пустая, а ее центр является локальной точкой пространства, наиболее удаленной от всех атомов модели. Вообще, набор центров интерстициальных сфер перечисляет все места локальных расширений пустого пространства модели, что позволяет успешно использовать язык симплексов Делоне именно для описания пустого пространства.

Сложная межатомная полость может быть описана через расположение ограничивающих ее атомов. Рассматривая данную атомную конфигурацию как объединение элементарных симплицеальных конфигураций, мы одновременно представляем сложную полость как объединение соответствующих симплицеальных полостей. Наиболее удобным инструментом для описания взаимного расположения полостей является сетка Вороного, узлами которой являются центры интерстициальных симплицеальных сфер, а связи между узлами показывают, что соответствующие симплицеальные конфигурации имеют общую тройку атомов. Диаметр прохода между соседними симплицеальными полостями зависит от размера зазора между тремя их общими атомами и может быть охарактеризован радиусом сферы, вписанной между этой тройкой атомов (радиусом "устья", или "узкого горла" связи). Таким образом, узлы сетки Вороного отмечают все локальные расширения пустого пространства, а связи обозначают наиболее широкие проходы между данными расширениями. Сетка Вороного позволяет сформулировать задачу о перемещении примесной частицы внутри модели на языке теории перколяции.

Выберем все элементарные полостные конфигурации (симплексы Делоне), внутри которых может разместиться примесная частица, т.е. отберем такие симплексы, радиусы интерстициальных сфер которых не меньше радиуса частицы. В терминах теории перколяции процедура отбора таких конфигураций обозначается как *окраска узлов* сетки Вороного по размеру интерстициальной сферы. Далее, примесная частица может быть перемещена между двумя полостными конфигурациями только тогда, когда ее радиус не превышает радиус узкого горла данной связи. Процедура отбора таких связей будет обозначена как *окраска связей* сетки Вороного. Таким образом, для описания пустого пространства, доступного для перемещения пробной частицы, необходима *совместная* окраска узлов и связей сетки Вороного.

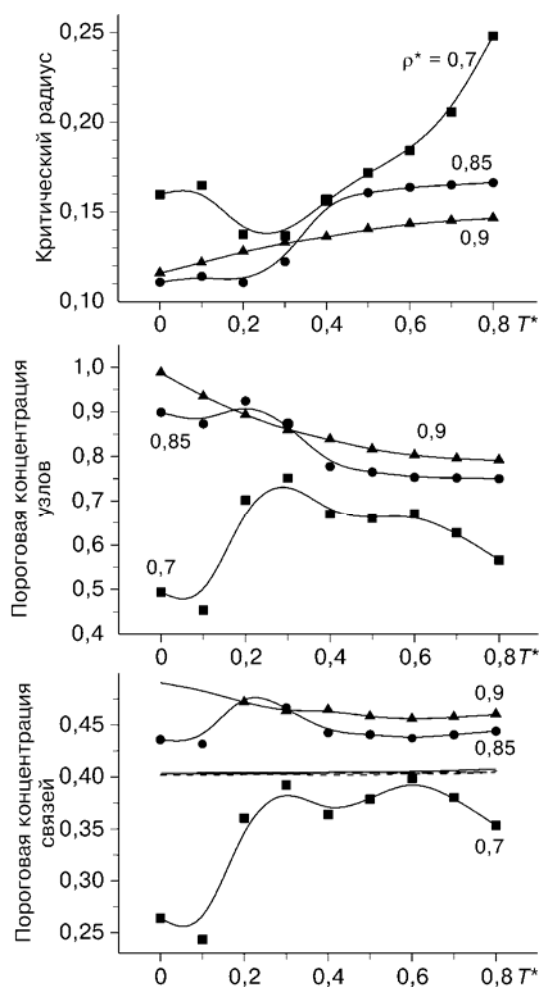


Рис. 3. Зависимость от температуры порога протекания и критического радиуса при совместной окраске сетки Вороного по радиусу ее узлов и связей в моделях разной плотности

Каждый из полученных таким образом кластеров (связных образований из окрашенных узлов и связей на сетке) соответствует отдельной, возможно очень сложной полости, внутри которой примесная частица может перемещаться, но за пределы которой она без пересечения с атомами модели выйти не может. Эти полости могут иметь различную форму и объем, различную степень разветвленности. Но при некоторых значениях параметров окраски одна из полостей может оказаться принципиально отличной от других — это полость, пронизывающая все пространство модели. В отличие от прочих, *конечных* полостей, данная полость называется *бесконечной* или *перколяционной* полостью, и ее объем составляет некоторую характерную для данной модели и способа окраски долю всего объема модели. При увеличении размера образца до макроскопических размеров и объем этой полости увеличится, став по сравнению с остальными полостями поистине бесконечным. Условия, при которых такой бесконечный кластер возникает, называются порогом перколяции, а соответствующее значение характеристики окраски называют критическим. В нашем случае критическим будет максимальный радиус примесной частицы, при

котором в модели существует бесконечная полость. Соответствующие порогу перколяции доли окрашенных узлов и связей мы будем называть пороговыми концентрациями.

Предложенная окраска отличается от традиционных задач окраски узлов или связей, проводимых по отдельности. Например, пороговая концентрация узлов в этой задаче будет заметно больше, нежели при традиционной окраске одних лишь узлов, поскольку не все связи между окрашенными узлами будут использованы при построении перколяционного кластера. Вместе с тем пороговая концентрация связей и критический радиус нашей задачи точно совпадают с таковыми характеристиками задачи связей. Дело в том, что радиус узла сетки Вороного (радиус интерстициальной сферы) не может быть меньше радиусов устьев всех выходящих из него связей. Таким образом, если радиус устья связи больше критического, то и оба узла на ее концах также соответствуют этому условию.

На рис. 3 показана зависимость от температуры критических радиусов, при которых возникает бесконечный кластер (вверху), пороговых концентраций (доли окрашенных) узлов (по середине) и пороговых концентраций связей (внизу). На нижнем рисунке приведены также пороговые концентрации случайной окраски связей тех же сеток Вороного (линии без значков). Они практически не отличаются друг от друга и от известных в литературе данных для случайной окраски четырежды координированных сеток.

В модели с высокой плотностью ($\rho^* = 0,9$) критический радиус монотонно растет с ростом температуры. Одновременно с этим уменьшается концентрация окрашенных узлов и связей. Доля окрашенных узлов при этом становится ближе к таковой при случайной окраске связей. Видимо, это следует интерпретировать так, что при низкой температуре в однородной упаковке наибольшие полости стремятся к изоляции друг от друга.

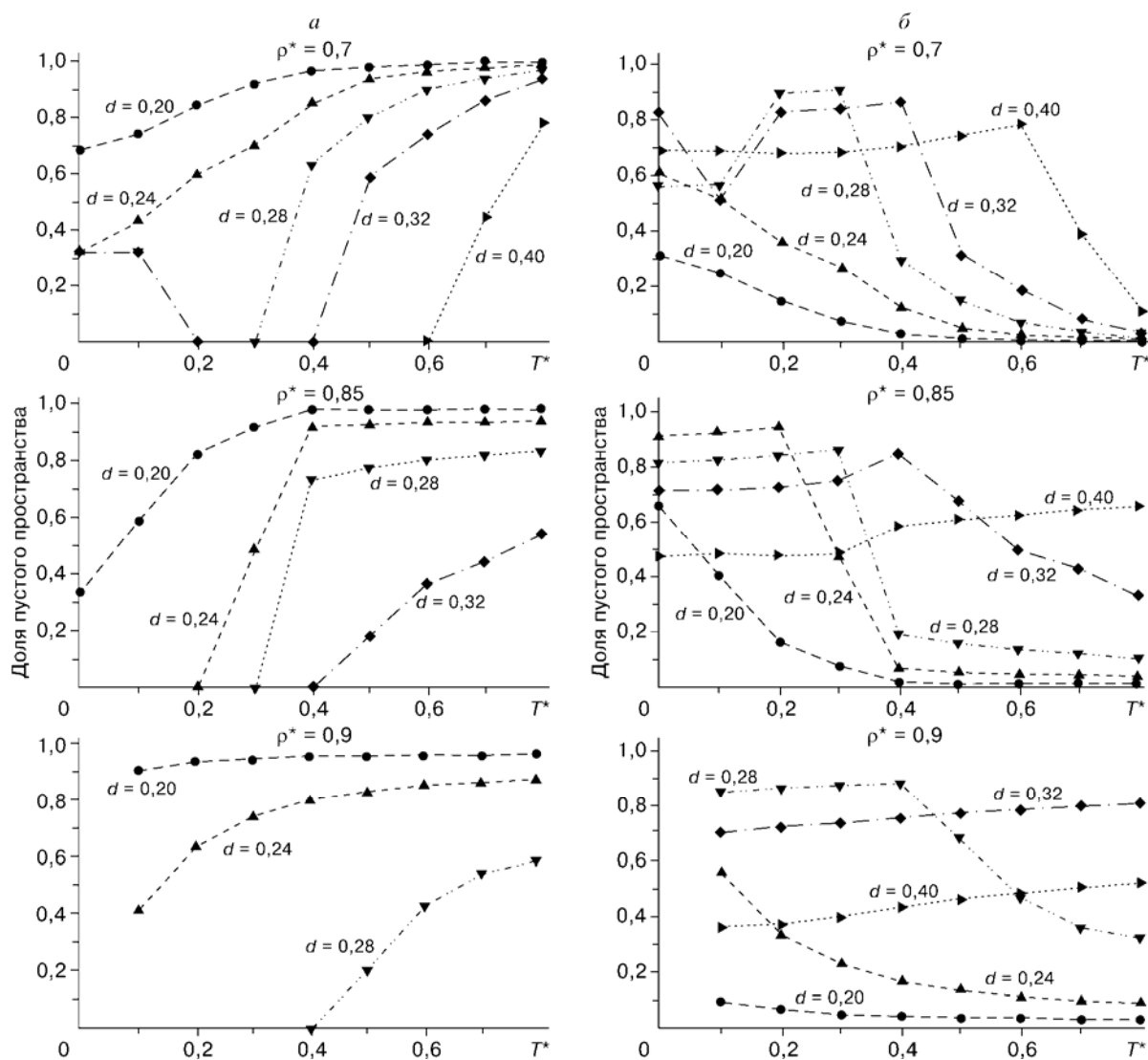


Рис. 4. Доля пустого пространства для пробных частиц разного диаметра в моделях разной плотности: *a* — "бесконечные" полости, *б* — конечные полости

При плотности 0,85 монотонное поведение при высокой температуре сменяется резкими изменениями при температуре вблизи $T^* = 0,3$, где нарушается сплошность упаковки атомов и возникают большие полости. Пороговый радиус устьев изменяется при этом от 0,16 до 0,11, что указывает на уплотнение упаковки атомов после образования полостей. Действительно, из рис. 2 можно увидеть, что первый пик структурного фактора для $T^* = 0,0$ располагается при $Q_1 = 7,925$, а для $T^* = 0,8$ при $Q_1 = 7,625$, т.е. ближайшие атомы находятся ближе при более низких температурах. При понижении температуры ниже $T^* = 0,3$ поведение кривых достаточно сложное. Возможно, немонотонность означает наличие дополнительных структурных перестроек. Но для изучения таких более тонких эффектов следовало бы понижать температуру более медленно, более мелкими шагами, что потребовало бы нового большого счета. Тем не менее, доля окрашенных связей по-прежнему больше случайной.

И, наконец, при плотности 0,7 картина наиболее сложная. Поскольку в этой модели температура нарушения сплошности приблизительно 0,7—0,8, сложный вид кривых при более низких значениях температуры свидетельствует о каких-то дополнительных перестройках структуры, смысл которых пока не ясен. Привлекает к себе внимание также тот факт, что в этой модели, единственной из всех исследованных, пороговая концентрация связей оказывается суще-

ственно ниже случайной (см. рис. 3, внизу), что свидетельствует о высокой степени скоррелированности в расположении больших полостей, особенно при низкой температуре.

На рис. 4 показана доля пустого пространства в конечных и бесконечных полостях, доступных для перемещения пробной (примесной) частицы разного диаметра. Пустое пространство полости получено суммированием пустых объемов всех ее симплексов. Пустой объем симплекса вычисляли как объем тетраэдра за вычетом объема, занятого в нем каким-либо из атомов модели. В качестве доли объема конечных кластеров для каждого значения диаметра использовали суммарный объем *всех* конечных полостей, определенных для такого граничного диаметра окраски узлов и связей.

Зависимость объема перколяционной полости от температуры при каждом значении плотности примерно одинакова (см. рис. 4, *a*): при понижении температуры доля объема монотонно падает, а затем исчезает вовсе (при пересечении порога перколяции). При одной и той же температуре объем бесконечного кластера уменьшается с увеличением диаметра пробной частицы. Самым интересным здесь является то, что при плотности 0,7 при диаметре пробной частицы 0,28 и 0,32 кривые зависимости претерпевают разрыв: для $D = 0,32$ нет перколяции при T^* от 0,2 до 0,4, а для $D = 0,28$ — при T^* от 0,2 до 0,3. Именно с исчезновением перколяционного кластера при средних значениях температуры связано появление очень заметных максимумов на кривых температурной зависимости объема конечных полостей при плотности 0,7 (см. рис. 4, *b*). Впрочем, при остальных значениях плотности при некоторых значениях диаметров примесной частицы максимумы объема конечных полостей тоже видны, хотя в этом случае перколяция при понижении температуры исчезает безвозвратно.

ПОЛОСТИ КАК ЛОВУШКИ ПРИМЕСНЫХ ЧАСТИЦ

Получив описанную выше информацию о пустом пространстве в моделях, мы можем приступить к нашей главной задаче — установить связь между характером движения примесной частицы и структурой пустого пространства матрицы, по которой эти частицы перемещаются. Здесь нужно исходить из соображения, что примесная частица сможет вступить в химическую реакцию с реагентом, распределенным по матрице с малой концентрацией, только в том случае, если она способна перемещаться по достаточно большому объему. Это возможно только при движении частицы в перколяционной полости. Однако находящаяся в конечной полости движущаяся частица время от времени может покинуть ее, преодолев барьер между полостями за счет своей кинетической энергии; это возможно даже в матрице из неподвижных атомов вследствие мягкости потенциала взаимодействия.

В качестве примесной частицы мы выбрали частицу диаметром 0,28 — при этом интересные нас эффекты проявляются наиболее ярко. Тогда каждая полость (как конечная, так и бесконечная) соединена в единое целое внутренними связями с диаметром устья больше указанного диаметра, а от прочих полостей она отделена связями с диаметрами меньше него. Кроме того, для каждой конечной полости можно указать диаметр наибольшей частицы D , для которой все еще существует проход, соединяющий данную полость с бесконечной полостью. Очевидно, что чем ближе диаметр этой "наибольшей частицы" к диаметру частицы примесной, тем больше вероятность примесной частице воспользоваться этим проходом и выйти в бесконечную полость, и тем самым больше вероятность ей вступить в химическую реакцию. С этой точки зрения все конечные полости полезно разбить на несколько типов в зависимости от того, насколько диаметры прохода D меньше диаметра примесной частицы. Конечные полости были разделены на три типа. К полостям первого типа были отнесены конечные полости, у которых диаметр прохода $0,28 > D > 0,24$. У полостей второго типа $0,24 > D > 0,2$, и у третьего — $D < 0,2$. Полости первого типа можно назвать наименее глубокими ловушками для примесных частиц: они наименее изолированы от перколяционной полости. Полости третьего типа — наиболее глубокие ловушки, они наиболее изолированы от бесконечной полости. Отметим, что выбранный диаметр примесной частицы (0,28) заметно превышает величину 0,225 — диаметр интерстициальной сферы внутри плотно упакованной четверки атомов. Таким образом, данные полости не включают в себя наиболее плотные участки наших моделей.

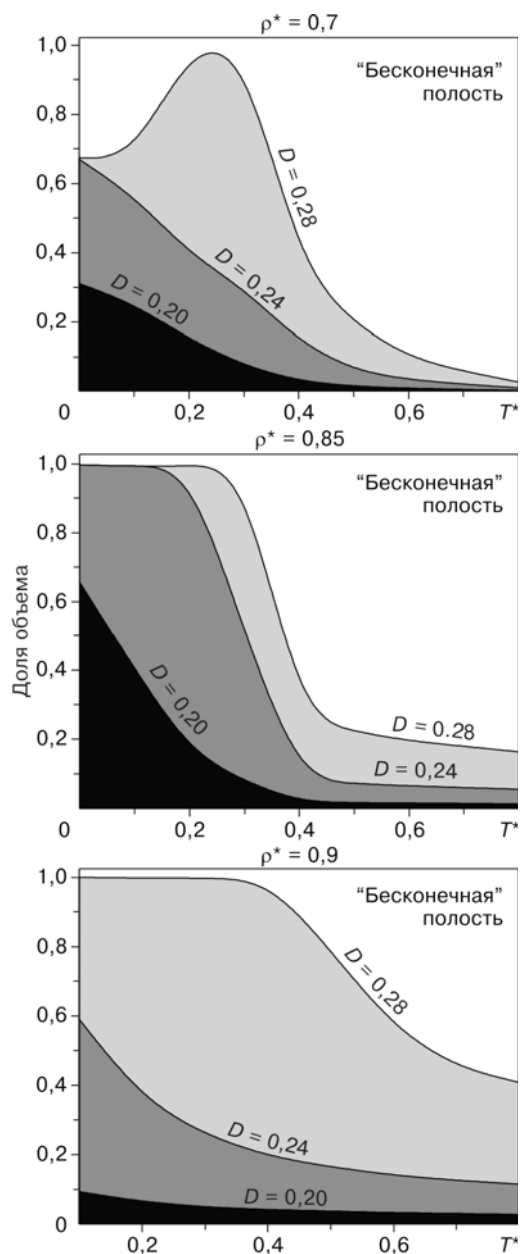
Рис. 5. Зависимость от температуры доли объема, приходящегося на полости различной степени изолированности от "бесконечной" полости для моделей различной плотности. Белым цветом обозначена доля объема перколяционной полости, серым и черным цветом — доли объемов конечных полостей (светло-серым цветом — наименее изолированные, черным — наиболее изолированные). Цифры, приведенные над верхними границами окрашенных областей, обозначают диаметр "узких горл", которые следует преодолеть для выхода в "бесконечную" полость

На рис. 5 показана трансформация пустого пространства моделей в зависимости от температуры. При изменении температуры происходит перераспределение объема между полостями различных типов, и вся картина очень сильно зависит от плотности. При высоких температурах большая часть пустого пространства приходится на перколяционную полость. С понижением температуры ее объем постепенно уменьшается и в конце концов обращается в нуль — исчезает перколяция. Исключение составляют модели с наименьшей плотностью ($\rho^* = 0,7$), где перколяция появляется снова при низких температурах. Но наиболее интересно поведение объема наименее изолированных полостей ($0,28 > D > 0,24$). При всех трех плотностях доля объема, приходящаяся на эти полости, проходит через максимум при температурах $T^* = 0,2—0,4$. Этот максимум слабо выражен при плотности 0,85, но зато здесь наблюдается еще более сильный максимум для полостей средней степени изолированности. Все эти картинки демонстрируют поразительно сложное и разнообразное перераспределение объема пустого пространства между полостями разного типа, происходящее при изменении температуры и плотности.

Эти результаты дают некоторую информацию для понимания механизма химических реакций в твердой матрице. Примесные частицы, располагающиеся в бесконечной (перколяционной) полости, движутся с большей скоростью, к тому же им предоставлен очень большой объем. Можно считать, что такие частицы вступают в реакцию практически мгновенно, возможно еще до начала измерения кинетики химической реакции в эксперименте. Примесные частицы, оказывающиеся в конечных полостях разной степени изолированности, имеют достаточно малые шансы найти партнера по реакции внутри своей полости. Но через некоторое характерное время они имеют возможность покинуть свою полость, выйти в перколяционную полость и там мгновенно прореагировать. Таким образом, характерное время реакции (а следовательно, и константа ее скорости) будет зависеть от того, каково характерное время выхода частиц из полостей с наибольшим объемом. В зависимости от температуры приготовления матрицы распределение объема будет меняться, а следовательно, будет меняться и константа скорости реакции.

ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ ПРИМЕСНОЙ ЧАСТИЦЫ ПО ПУСТОМУ ПРОСТРАНСТВУ

Рис. 5 характеризует свойства статической структуры матрицы, и примесную частицу использовали исключительно как средство для выявления полостей разного типа в этой структуре.



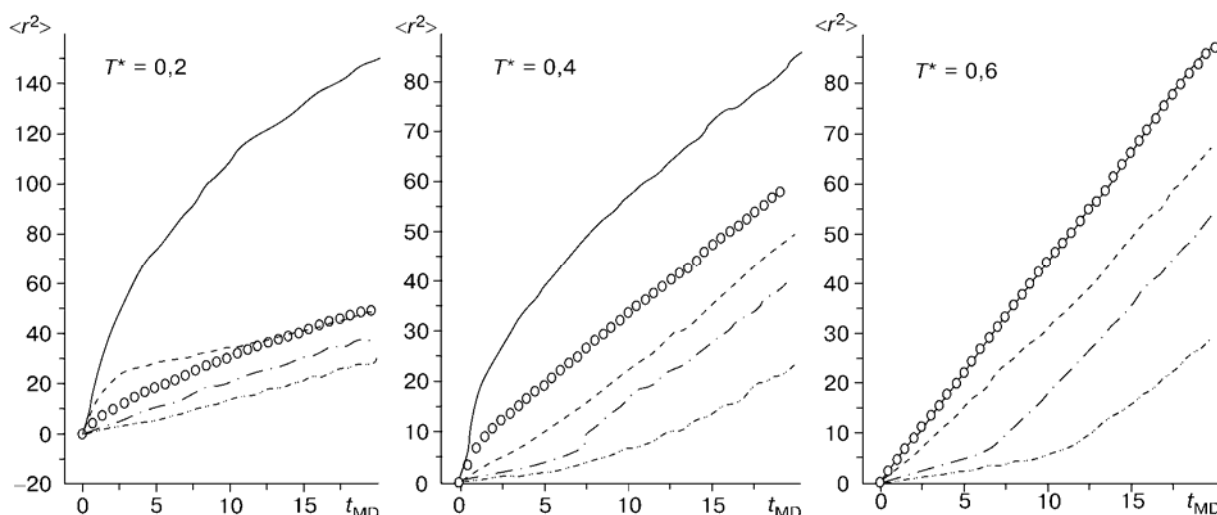


Рис. 6. Средний квадрат смещений примесных частиц диаметра 0,28 в полостях различной степени изолированности от перколяционной полости в моделях с эффективной плотностью 0,7 и различной температурой приготовления.

Расстояние — в диаметрах частиц матрицы; время t_{MD} — в пикосекундах. Обозначения: кружочки — среднее по всем полостям, сплошная линия — "бесконечная" полость, штриховая — конечные полости с $0,28 > D > 0,24$, штрих-пунктирная — полости с $0,24 > D > 0,20$, штрихи с двумя точками — конечные полости с $D < 0,20$

Рассмотрим теперь, как внутренняя структура этих полостей влияет на подвижность примесных частиц. На рис. 6 показана зависимость от времени среднего квадрата смещения примесных частиц в полостях различного типа для трех значений температуры приготовления матрицы с плотностью 0,7. Примесные частицы всегда двигались со средней кинетической энергией, соответствующей одной и той же температуре $T^* = 1$, а атомы матрицы оставались неподвижными. Моделирование движения примесных частиц производили методом молекулярной динамики. В полость каждого типа помещали 5000 примесных частиц, которые взаимодействовали только с атомами матрицы, но не друг с другом (приближение низкой концентрации реагентов). При вычислении среднего квадрата смещений частиц во всех полостях учитывали реальное распределение пустого объема по полостям каждого типа: парциальные кривые умножали на объем полостей данного типа и складывали, затем сумму делили на общий пустой объем.

На рис. 6 мы видим, что для всех температур остается одинаковым порядок расположения кривых: самые большие смещения наблюдаются в перколяционной полости, в конечных же полостях смещения уменьшаются с ростом глубины ловушек. Среднее смещение для всех примесных частиц без учета типа полостей с ростом температуры приготовления матрицы немного увеличивается. Это понятно из общих физических соображений. Однако детали движения частиц по полостям разного типа никак нельзя назвать тривиальными. 1) В перколяционной полости рост температуры приготовления матрицы привел не к росту, а к заметному уменьшению среднего квадрата смещения. По-видимому, это связано с тем, что с ростом температуры увеличивается сложность (разветвленность) перколяционного кластера за счет присоединения к нему мелких ловушек. 2) При наиболее низкой температуре ($T^* = 0,2$) наблюдается очень сильное отличие коэффициента диффузии в бесконечной полости от диффузии в конечных полостях. Любопытно, что в бесконечной полости на интервале в 20 пс (!) еще не устанавливается закон Эйнштейна (линейная зависимость $\langle r^2 \rangle$ от t), тогда как в конечных полостях он успевает установиться. 3) При самой высокой температуре ($T^* = 0,6$) закон Эйнштейна уже имеет место для перколяционной полости; ее объем при этой температуре существенно превышает объем конечных полостей (см. рис. 5), и поэтому кривая квадрата смещения для нее практически сливается со средней кривой для всех полостей. 4) Но самое интересное заключается в том, что при $T^* = 0,4$ и $0,6$ (когда перколяционные полости составляют заметную часть пустого пространства) со временем меняется наклон кривых для конечных полостей. Чем больше изолиро-

ванность конечных полостей, тем меньше первоначальный наклон кривой и тем больше время, при котором происходит ее излом. После излома наклон всех кривых приближается к наклону кривой для бесконечной полости. Надо полагать, что первоначальный наклон (до излома) отражает коэффициент диффузии внутри конечных полостей данного типа, а момент излома показывает нам характерное время, через которое заметное количество примесных частиц успевают выбраться из своих конечных полостей в перколяционную полость, после чего диффузия данной группы определяется в основном ими.

Из закономерностей, показанных на рис. 6, следует важный вывод. С одной стороны, мы видим, что в среднем (кривые из кружочков) при всех температурах довольно быстро устанавливается обычный (эйнштейновский) закон диффузии и средний коэффициент диффузии (наклон этих кривых) — как и в эксперименте — монотонно растет с температурой. Но, с другой стороны, закономерности движений частицы в полостях разного типа более сложны и специфичны для каждого вида полостей. Это означает, что выполнение в эксперименте "обычного" закона диффузии не гарантирует нам однородного механизма движений по всей матрице. Характер перемещений примесной частицы в полостях разного типа разный, что должно приводить к разному протеканию химической реакции в разных локальных областях матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной результат нашего исследования мы видим в том, что продемонстрирована большая сложность структуры пустого пространства (даже в самой простой матрице из одинаковых атомов) и ее чрезвычайная чувствительность к изменению плотности и температуры. Характер движений примесной частицы в разных участках пустого пространства оказывается разным, что должно приводить к сложной кинетике химических реакций в твердой матрице. Разумеется, рассмотренная модель еще очень далека от экспериментальной ситуации, но мы надеемся, что намеченный здесь подход позволит получить полезную информацию и в более реалистических моделях.

Мы посвящаем эту статью светлой памяти В.А. Толкачева, который принимал активное участие в постановке задачи и обсуждении результатов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 00-03-32514).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tolkachev V.A.* Reactivity of Solids: Past, Present and Future. A Chemistry for 21st Century / Ed. V.V. Boldyrev. — Oxford: Blackwell Science, 1996. — P. 185 – 221.
2. *Tolkachev V.A.* Reactivity of Molecular Solids / Eds. E. Boldyreva and V. Boldyrev. — John Wiley & Sons, 1999. — P. 175 – 219.
3. *Tolkachev V.A.* // J. Mol. Liquids. — 2000. — **86**. — P. 37.
4. *Medvedev N.N., Voloshin V.P., Naberukhin Yu.I.* // J. Phys. A: Math. Gen. — 1988. — **21**. — P. L247 – L252.
5. *Медведев Н.Н., Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. — 1989. — **30**, № 2. — С. 98 – 105.
6. *Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N.* // Mol. Phys. — 1991. — **73**. — P. 917 – 936.
7. *Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н.* // Журн. физ. химии. — 1992. — **66**. — С. 155 – 162.
8. *Voloshin V.P., Naberukhin Yu.I.* // J. Phys.: Cond. Mat. — 1993. — **5**. — P. 5685 – 5700.
9. *Voloshin V.P., Naberukhin Yu.I.* // J. Mol. Liquids. — 1999. — **82**. — P. 19 – 26.
10. *Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 5. — С. 1005 – 1012.
11. *Elliott S.R.* // Phys. Rev. Lett. — 1991. — **67**. — P. 711 – 714.
12. *Elliott S.R.* // J. Phys.: Cond. Mat. — 1992. — **4**. — P. 7661 – 7678.
13. *Barker D.R., Wilson N., Madden P.A. et al.* // Phys. Rev. E. — 2000. — **62**. — P. 1427 – 1430.
14. *Voloshin V.P., Beaufils S., Medvedev N.N.* // J. Mol. Liquids. — 2002. — **96—97**. — P. 101 – 112.