

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПО ВНУТРЕННИМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ В СЛАБОСВЯЗАННЫХ АТОМНЫХ КЛАСТЕРАХ

Рыбаков А. А., Белега Е. Д.,
Трубников Д. Н., Чуличков А. И.

(Россия, Москва)

Изучено влияние нежесткого вращения на внутреннюю динамику трехатомного кластера аргона. Предложен метод разделения кинетической энергии в модах на колебательную и вращательную компоненты. Показана связь между долей кинетической энергии в колебаниях и хаотическим поведением системы.

Введение

Атомные и молекулярные кластеры являются объектом интенсивных исследований последние три десятилетия. Именно благодаря исследованиям кластеров была выявлена важность роли размерности модели в различных физических, химических и биологических системах, и был дан повод для пересмотра ее роли на теоретическом уровне[1].

Одна из наиболее развиваемых областей исследования кластеров занимается фазовыми переходами [2]. В то время как традиционно фазовые переходы являются предметом изучения термодинамики и статистической физики, фазовые переходы в кластерах, или – шире – в системах конечной размерности, в особенности малой и средней, могут рассматриваться в рамках динамики (причем вместе с прогрессом компьютерной техники размеры кластеров, для которых возможно такое рассмотрение, быстро растут). Как следствие, кластеры являются естественной “лабораторией” для изучения соответствия между статистическим и динамическим подходами, и для критического пересмотра фундаментальных концепций термодинамической и статистической физики в приложении к системам малой размерности.

В особенности это касается концепции температуры, и теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Среди самых простых ван-дер-ваальсовых кластеров трехатомный кластер аргона является часто исследуемым объектом. Сильная ангармоничность потенциала взаимодействия между атомами в кластере приводит к невозможности описания его внутренней динамики в терминах нормальных мод, и, как следствие, необходимости поиска новых подходов [3]. Методом молекулярной динамики с применением параметров, заимствованных из стохастической механики (максимальный показатель Ляпунова и колмогоровская энтропия), для невращающихся трехатомных кластеров благородных газов зафиксирована хаотичность движения атомов в кластере [4-7]. Для кластеров с разной степенью агрегации показано, что мера хаоса зависит не только от полной энергии системы, но и от начального перераспределения векторов скоростей атомов [8].

Вращение в таких слабосвязанных системах, как ван-дер-ваальсовые кластеры, как правило, далеко от твердотельного, что вносит естественные трудности при его анализе, в частности, невозможность полного отделения вращения системы как целого от колебаний. При "включении" вращения в фазовом пространстве трехатомных кластеров аргона среди моря хаоса появляются островки регулярного движения. Однако, как было показано в работе [9], зависимость доли регулярных траекторий от значения суммарного углового момента носит немонотонный характер. Хотя в целом вращение вносит определенное упорядочивание во внутреннюю динамику кластера, существенным для типа движения атомов в кластере оказались начальная его конфигурация, значение и направление суммарного углового момента [10-12], доля кинетической энергии, сконцентрированная в колебательных степенях свободы [13,14]. Некоторые особенности перераспределения внутренней энергии (кинетической и потенциальной) трехатомного кластера аргона в регулярной и хаотической компонентах были выявлены в работе [14].

Нежесткость вращения также приводит к невозможности однозначного определения вращательной и колебательной энергий, а, следовательно, и невозможности использования отноше-

ния средней кинетической энергии кластера к числу колебательных степеней свободы как аналога температуры при сопоставлении характеристик кластера и массивного вещества [15]. Следует отметить попытки выделения полного вращения в кластерах атомов благородных газов, предпринятые в работах [16-19]. Целью работы является изучение влияния нежесткого вращения на внутреннюю динамику в кластере.

Метод

Кластер из трех одинаковых атомов благородного газа рассматривается как связанное или долгоживущее квазисвязанное состояние системы с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^3 U(r_{ij}), \quad (1)$$

$r_{ij} = |\vec{q}_i - \vec{q}_j|$, \vec{p}_i и \vec{q}_i - векторы импульса и координаты i -го атома, m - его масса. Принимая во внимание только попарное взаимодействие между атомами в кластере, для численного описания выбирается модельный потенциал, хорошо описывающий ван-дер-ваальсовы взаимодействия — потенциал Леннарда-Джонса

$$U(r_{ij}) = 4 \cdot U_0 \cdot \left[\left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

U_0 — глубина потенциальной ямы и α - характерная ширина, соответствующая положению нуля потенциала. Значения глубины потенциальной ямы и ее характерной ширины для различных атомов хорошо известны. Далее мы будем пользоваться естественной системой единиц, в которой масштабами служат m , U_0 и α . Для кластеров, состоящих их молекул аргона,

$m = 39.945$ а.е.м. $U_0 = 99.55$ см⁻¹ и $\alpha = 3.757/2^{1/6}$ Å. Вы-

раженная в естественных единицах постоянная Планка $\tilde{\hbar} = \frac{\hbar}{\sqrt{mU_0^2\alpha^2}}$ достаточно мала: $\tilde{\hbar} = 2.93 \cdot 10^{-2}$, $1.55 \cdot 10^{-2}$ и

$9.9 \cdot 10^{-3}$ для аргона, криптона и ксенона соответственно. Ма-

лая величина $\tilde{\hbar}$ может оправдывать классический подход к рассмотрению динамики кластера [9].

Основное состояние кластера с энергией $E = -3$ и нулевым угловым моментом соответствует неподвижным атомам, размещенным в вершинах равностороннего треугольника с длиной стороны $\alpha' = \alpha\sqrt{2}$. Движение системы в состоянии с максимальным для данной энергии угловым моментом M_{\max} представляет собой вращение вокруг центра симметрии равностороннего треугольника, лежащего в плоскости, перпендикулярной вектору углового момента.

Структура фазового пространства кластера исследовалась методом молекулярной динамики. Схема численного интегрирования уравнений движения модели детально описана в [9]. Время расчета траектории составляло 2500 естественных единиц времени. Начальные условия при заданных полной энергии и суммарном угловом моменте выбирались случайным образом. Отобранные для исследования траектории относятся к областям хаотического и регулярного движения кластера. При этом для определения типа движения (регулярного или хаотического) для каждой траектории вычислялся максимальный показатель Ляпунова по схеме, описанной в [20].

Для анализа внутренней динамики кластера использовался метод выделения главных параметров, представленный в работах [21, 22]. Одна из основных идей этого метода заключается в следующем: движение системы в n -мерном фазовом пространстве можно разложить на ортогональные составляющие, которые мы будем называть *модами движения*, обладающими следующими экстремальными свойствами: суперпозиция из m мод наиболее точно аппроксимирует эволюцию системы среди всех m -мерных составляющих фазовой траектории, $m = 1, 2, \dots, n$. Отметим, что для многих встречающихся на практике динамических систем их фазовая траектория в многомерном фазовом пространстве располагается в пространстве меньшего числа координат. Поэтому метод выделения главных параметров (или мод движения, как в нашем случае) позволяет построить систему координат, упорядоченную таким образом, что при отбрасы-

вании $(n-m)$ координат мы всегда получаем наиболее точную аппроксимацию исходных координат.

Эволюция изучаемых в работе систем будет рассматриваться в дискретные моменты времени $t_1, \dots, t_N \in [0, T)$, $N \geq n$; импульсное подпространство описывается матрицей вида $\hat{\mathbf{p}}_{ij} = p_i(t_j)$, $i = 1, \dots, n$, $j = 1, \dots, N$ размера $n \times N$, n — число степеней свободы, которую будем называть траекторной матрицей динамической системы и обозначать $\hat{\mathbf{p}}$. Решением поставленной выше задачи будет система координат, получаемая в результате сингулярного разложения траекторной матрицы. Используя теорему о сингулярном разложении, матрицу $\hat{\mathbf{p}}$ может представить в виде

$$\hat{\mathbf{p}} = \sum_{k=1}^n \lambda_k \mathbf{g}_k^j \mathbf{e}_k = \sum_{k=1}^n (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}(t)) \mathbf{e}_k, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, N \quad (3)$$

где $\lambda_1, \dots, \lambda_N$, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$ — сингулярные числа матрицы $\hat{\mathbf{p}}$, а ортонормированные наборы векторов \mathbf{e}_k и \mathbf{g}_k , $k = 1, \dots, n$ — сингулярные базисы. При этом векторы \mathbf{e}_k задают “направления” k -ой моды движения, точнее, направления и относительную амплитуду движения составляющих кластер частиц, а произведение $\lambda_k \{g_k\}_j = (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}(t_j))$ — амплитуду, зависящую от времени t_j , $j = 1, \dots, N$, или, другими словами, проекцию вектора \mathbf{p} на k -ую моду.

Величина

$$\eta(k) = \frac{\lambda_k^2}{\sum_{k=1}^n \lambda_k^2} \quad (4)$$

дает вклад k -ой моды в аппроксимацию матрицы $\hat{\mathbf{p}}$ на интервале $[0, T)$. Если сумма вкладов первых m мод достаточно велика, то мы можем пренебречь вкладом остальных мод и, таким образом, выделить подпространство размерности $m \leq n$, наилучшим образом аппроксимирующим исходное пространство. При этом зависимость размерности подпространства m от точ-

ности приближения мы будем называть эффективной размерностью фазовой траектории.

Важно отметить то, что сумма $\sum_{k=1}^9 \lambda_k^2$ квадратов сингулярных чисел равна среднему по времени значению кинетической энергии системы, а квадраты соответствующих сингулярных чисел λ_i^2 — долям средней кинетической энергии в каждой из мод.

Таким образом, базис \mathbf{e}_k выделяет направления в фазовом пространстве, в которых сосредоточена большая часть кинетической энергии системы, а проекция фазового пространства на две первые моды с максимальной точностью дает двумерное описание пространства импульсов.

Следует отметить, что при гармоническом приближении потенциала взаимодействия между частицами кластера выделяемые нами моды движения совпадают с нормальными модами [22], а в других случаях являются естественным обобщением понятия нормальных мод.

Как уже было отмечено выше, при использовании метода выделения эффективных мод для импульсного подпространства вклады в кинетическую энергию от каждой из мод определяются выражением Агапов П. И.. Сделаем следующий шаг и разделим эти вклады на вращательную и колебательную составляющие. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц без жестких связей, i — индекс частицы. В работах [16,17] показано, что мгновенную вращательную энергию такой системы можно представить следующим образом:

$$E_{rot}(t) = \frac{1}{2} \cdot (\vec{\mathbf{M}} \cdot \vec{\omega}(t)) \quad (5)$$

$$\text{где } \vec{\omega}(t) = \mathbf{I}^{-1}(t) \vec{\mathbf{M}}, \quad (6)$$

$$\mathbf{I}_{aa}(t) = \sum_i m_i [r_i^2(t) - \alpha_i^2(t)], \mathbf{I}_{a\beta}(t) = -\sum_i m_i \alpha_i(t) \beta_i(t); \alpha, \beta (\neq \alpha) = x, y, z \quad (7)$$

Представим полный угловой момент системы в виде

$$\vec{\mathbf{M}} = \sum_i \vec{r}_i(t) \cdot \vec{p}_i(t) \quad (7)$$

Далее символами \mathbf{p} и \mathbf{e}_k будем обозначать $3N$ -мерные вектора, составленные из N обычных трехмерных векторов:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \dots \\ \mathbf{p}_N \end{pmatrix}, \mathbf{e}_k = \begin{pmatrix} (\mathbf{e}_k)_1 \\ \dots \\ (\mathbf{e}_k)_N \end{pmatrix} \quad (8)$$

Тогда, используя метод выделения эффективных мод,

$$\mathbf{p}_i = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) (\mathbf{e}_k)_i, \quad i = 1..N \quad (9)$$

Полный угловой момент системы тогда принимает следующий вид:

$$\bar{\mathbf{M}} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{r}_i(t) \times \mathbf{p}_i(t) = \sum_{i=1}^3 \mathbf{r}_i(t) \times \left(\sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) (\mathbf{e}_k)_i \right) = \sum_{k=1}^{3N} (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) \cdot \left(\sum_{i=1}^3 \mathbf{r}_i(t) \times (\mathbf{e}_k)_i \right)$$

Таким образом, мы представили угловой момент в виде суммы $3N$ составляющих, соответствующих $3N$ модам движения. При этом k -ю составляющую углового момента мы будем обозначать $\bar{\mathbf{M}}_k$:

$$\bar{\mathbf{M}}_k(t) = (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) \cdot \left(\sum_{i=1}^3 \mathbf{r}_i(t) \times (\mathbf{e}_k)_i \right) \quad (10)$$

Следовательно, вращательную энергию можно представить в виде

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_{k=1}^{3N} \bar{\mathbf{M}}_k \right) \cdot \bar{\boldsymbol{\omega}}(t) = \sum_{k=1}^{3N} (E_{rot})_k, \quad (11)$$

$(E_{rot})_k$ определяет вклад k -той моды во вращательную энергию:

$$(E_{rot})_k = \frac{1}{2} \cdot (\bar{\mathbf{M}}_k \cdot \bar{\boldsymbol{\omega}}(t)) = \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) \cdot \left(\sum_{i=1}^3 \mathbf{r}_i(t) \times (\mathbf{e}_k)_i \right) \cdot \bar{\boldsymbol{\omega}}(t), \quad (12)$$

Для расчета доли вращательной энергии в модах нам необходимо знание зависимости кинетической энергии в модах от времени (ведь сингулярные числа дают нам только вклад каждой моды в среднюю кинетическую энергию). Рассмотрим еще раз соотношение (12); так как базис \mathbf{e}_k ортонормирован, то мы можем использовать для вычисления кинетической энергии в модах обычное выражение для новых координат:

$$(E_{kin})_k(t) = \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k)^2, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (13)$$

Тогда колебательную энергию в модах можно вычислять как разницу между кинетической и вращательной.

Анализ внутренней динамики кластера

Разложение кинетической энергии в модах движения на колебательную и вращательную составляющие дает возможность лучше описывать процессы перераспределения энергии в кластере. Рассмотрим регулярное движение кластера с большим угловым моментом ($E = -1.5$, $M = 0.8 M_{max}$). Распределение, представленное на рис. 1, позволяет отметить, что для регулярного движения с большим угловым моментом почти 92% кинетической энергии в первых двух модах сосредоточено во вращении и 4% — в колебаниях. Из зависимости, показанной на рис. 2, можно сделать вывод, что для регулярного движения атомов в кластере процесс перераспределения энергии представляет собой периодический гармонический обмен вращательной энергии между первыми двумя модами. Перераспределение энергии между кинетической и потенциальной практически отсутствует. Отметим, что такая схема перераспределения энергии характерна для модели жесткого вращения при полном отсутствии колебаний. Для хаотических траекторий доля кинетической энергии в колебаниях возрастает. Как видно из рис. 3, кинетическая энергия движения атомов в кластере распределена следующим образом: 71% сконцентрирован во вращении и 12% — в колебаниях, в первых двух модах. При этом вращательная и колебательная компоненты обмениваются кинетической энергией.

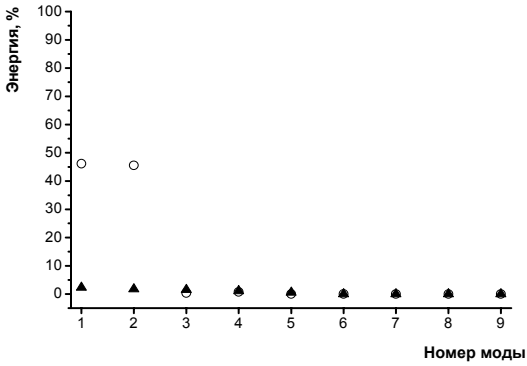


Рис. 1 Распределение вращательной и колебательной энергий по модам. Символом \circ обозначена вращательная кинетическая энергия, \blacktriangle – колебательная кинетическая энергия, в процентах, нормированные на среднюю кинетическую энергию. $E = -1.5 M = 0.8 M_{max}$, регулярное движение

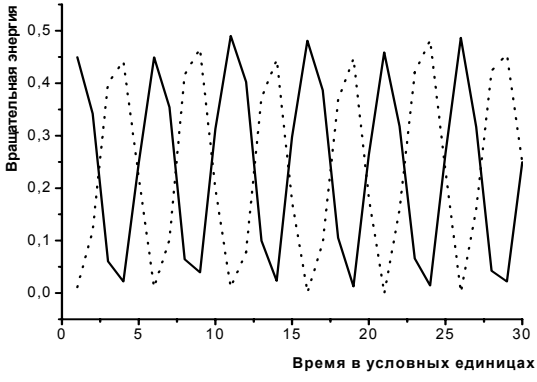


Рис. 2 Зависимость от времени вращательной энергии в модах. Символами — обозначена первая мода, --- — вторая мода. $E = -1.5 M = 0.8 M_{max}$, регулярное движение

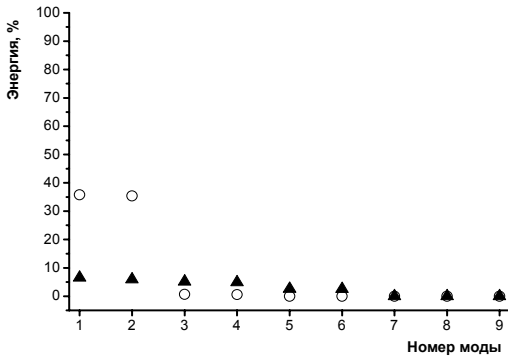


Рис. 3 Распределение вращательной и колебательной энергий по модам. Символом \circ обозначена вращательная кинетическая энергия, \blacktriangle – колебательная кинетическая энергия, в процентах, нормированные на среднюю кинетическую энергию. $E = -1.5$, $M = 0.8 M_{max}$, хаотическое движение

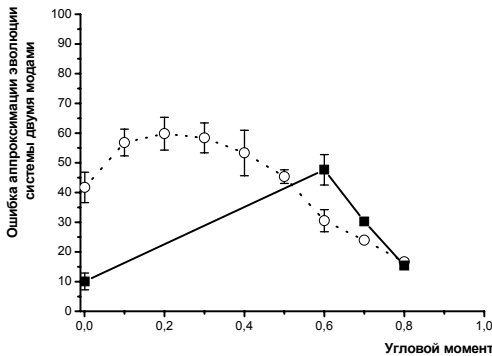


Рис. 4 Зависимость ошибки аппроксимации эволюции системы двумя модами от величины относительного углового момента. Полная энергия кластера $E = -2.5$. \blacksquare — регулярное движение; \circ — хаотическое движение

Полученные результаты хорошо согласуются с известной в литературе гипотезой [10], что, помимо ангармоничности потенциала взаимодействия, еще одним источником хаоса является кинетическая энергия, сосредоточенная в колебательных степенях свободы. Для дальнейшего выяснения этого вопроса представляет интерес

выявление различий поведения регулярной и хаотической компонент с ростом углового момента системы. Общепринятой точкой зрения здесь является то, что наличие вращения регуляризует динамику [10]. Однако, нами было установлено, что существует немонотонный переход от движения с нулевым угловым моментом к движению с большим угловым моментом. Такой вывод основывается на представленных на рис. 4 зависимостях погрешности, с которой оценен вклад во внутреннюю кинетическую энергию двух первых мод. Здесь можно отметить, что при включении вращения ошибка описания кинетической энергии системы двумя модами значительно возрастает. Этот результат позволяет сделать вывод о том, что наличие нежесткого вращения активизирует моды движения кластера. Но при достаточно больших значениях углового момента можно видеть регуляризующее действие вращения, проявляющееся в уменьшении числа активных мод.

Заключение

В работе метод выделения эффективных мод движения был дополнен методикой разделения кинетической энергии в модах на колебательную и вращательную компоненты. Расширенный метод позволил детально описывать процессы перераспределения энергии в кластерах. В работе прослежено влияние вращения на динамику кластера для регулярной и хаотической компонент. Было установлено, что существует немонотонный переход от движения с нулевым угловым моментом к движению с большим угловым моментом, и показано, что наличие нежесткого вращения активизирует моды движения кластера. В статье была продемонстрирована связь между долей кинетической энергии в колебаниях и хаотическим поведением системы.

Список литературы:

1. Jellinek J., Goldberg A. // J. of Chem. Phys., vol. 113, N 7, pp 2570-2583.
2. Jellinek J. J., Beck T. L., Berry R. S. // J. Chem. Phys., 1986. V.84. N.5. P.2783.
3. Leitner D. M., Berry R. S. // J. Chem. Phys. 1989. V.91, N.6. P.3470.
4. Amitrano C., Berry R. S. // Phys. Rev. Lett. 1992. V.68. P.729.
5. Hinde R. J., Berry R. S. // J. Chem. Phys. 1993. V.99. P.2942.
6. Hinde R. J., Berry R. S. // Z. Phys. D. 1993. V.26, P.391.
7. Chakravarty C., Hinde R. J., Leitner D. M., and Wales D.J. // Phys. Rev. E. 1997. V.56. P.363.

8. Jellinek J. J., Jasien P. J. // in "The Structure of Small Molecules and Ions", edited by R. Naaman and Z. Vager (Plenum, New York, 1988), P.39-41.
9. Белега Е. Д., Елютин П. В., Трубников Д. Н., Швилкина Л. Б. // ДАН. 1997. Т.355, N. 6. С. 750-753.
10. Yurtsever E., Elmaci N. // Phys. Rev. A. 1997. V.55. P.538.
11. Yurtsever E. // Phys. Rev. A. 1998. V.58. P.377.
12. Yurtsever E. // Computer Physics Communication. 2002. V.145. P.194.
13. Yurtsever E. // Europhys.Lett. 1997. V.37. P.91.
14. Belega E. D., Trubnikov D. N., and Lawrence L. Lohr // Phys. Rev. A. 2001. V.63. 043203.
15. Shvilkina L. B., Belega E. D., Elyutin P. V., Trubnikov D. N. // Z.Phys.D 1997. V.42. P.131-134.
16. Li D. H., Jellinek J. // Phys.Rev.Lett. 1989. V. 62. P.241.
17. Li D. H., Jellinek J. // Chem.Phys.Lett. 1990. V.169. P.380.
18. Miller M.A., Wales D.J. // Mol.Phys. 1996. V.89. P.533.
19. Lohr L. L. // Int.J.Quant.Chem. 1996. V.57. P.707.
20. Bennett G., Galgani L., Strelcyn J.M. // Phys. Rev. A, 1976, V.14, N6, pp. 2338-2345.
21. Белега Е. Д., Рыбаков А. А., Трубников Д. Н., Чуличков А. И. // ЖВМ и МФ. 2002. Т.42, N12, С.1909.
22. Белега Е. Д., Рыбаков А. А., Трубников Д. Н., Чуличков А. И. // Хим.Физ. 2004, Т.5, С.15.

**MECHANISMS OF ENERGY REDISTRIBUTION
ON INTERNAL DEGREES OF FREEDOM IN WEAKLY
COUPLED ATOMIC CLUSTERS.**

Rybakov A.A., Belega E.D., Trubnikov D.N., Chulichkov A.I.

(Russia, Moscow)

The influence of non-rigid rotation on internal dynamics of triatomic argon clusters has been studied. The method of partitioning of the kinetic energy into rotational and vibrational components was suggested. It has been shown that there is a connection between chaotic behavior and the part of energy in vibrations.