

ПОРЯДОК И ХАОС ВО ВНУТРЕННЕМ ДВИЖЕНИИ НЕЖЕСТКИХ СИСТЕМ

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. Показано, что хаотическое поведение атомов в кластере связано с распределением колебательной и вращательной кинетических энергий между модами.

Введение. Наиболее общим свойством хаоса является существенная зависимость эволюции системы от начальных условий [1]. Наличие хаоса автоматически означает неинтегрируемость системы и присуще только нелинейным системам. Малые кластеры атомов благородных газов служат удобными моделями для изучения поведения нелинейных динамических систем. Благодаря хорошо изученному ван-дер-ваальсовому взаимодействию между атомами в кластере и небольшому числу степеней свободы модели можно детально исследовать внутреннюю динамику и выявить закономерности эволюции слабосвязанных систем.

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул и ван-дер-ваальсовых кластеров существенно различаются, что ведет к различиям во внутренней динамике этих соединений [2, 3]. ППЭ молекул обычно имеет выраженные минимумы и высокие барьеры, разделяющие их. Внутреннее движение частиц в молекулах в отсутствие вращения описывается с помощью приближения нормальных мод. В ван-дер-ваальсовых кластерах взаимодействие между атомами слабее, число минимумов на поверхности потенциальной энергии растет по экспоненциальному закону

в зависимости от степени агрегации кластера, а барьеры между минимумами существенно ниже, чем в молекулах. Приближение нормальных мод становится неоправданным и, как следствие, необходим поиск новых подходов к описанию внутренней динамики таких систем [4].

Вращение в слабосвязанных кластерах принципиально отличается от твердотельного: внутренняя энергия системы сложным образом распределена между колебаниями и вращением [5–9]. В связи с этим структура фазового пространства, доступного для движения атомов кластера, представляет собой «море хаоса» с «островками регулярности». Зависимость доли регулярных траекторий от значения суммарного углового момента носит немонотонный характер, хотя в целом вращение определенным образом упорядочивает внутреннюю динамику кластера [10]. Существование в фазовом пространстве областей устойчивой динамики и областей хаоса является одним из самых интересных результатов.

Метод выделения эффективных мод движения позволил визуализировать и проанализировать динамику ван-дер-ваальсовых атомных и молекулярных кластеров [11–14].

Метод. В основе метода лежит представление движения сложной системы в n -мерном фазовом пространстве в виде суперпозиции простых движений, называемых эффективными модами. При этом последние обладают экстремальными свойствами: суперпозиция из m ($m=1,2,\dots,n$) мод наиболее точно аппроксимирует движение системы. Таким образом, становится возможной интегральная аппроксимация сложного движения системы небольшим числом мод.

Представим многомерный вектор импульса $\mathbf{p}(t)$ кластера n частиц в каждый момент времени $t \in [0, T]$ в виде разложения по модам:

$$\mathbf{p}(t) = \sum_{k=1}^n (\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}(t)) \mathbf{e}_k, \quad (\langle \mathbf{p} \mathbf{p}^* \rangle) \mathbf{e}_k = \lambda_k^2 \mathbf{e}_k. \quad (1)$$

Ортонормированный базис \mathbf{e}_k ($\mathbf{e}_k^* \mathbf{e}_j = \delta_{kj}$) является собственным базисом для усредненного тензора пространственной автокорреляции (1). Базис \mathbf{e}_k задает новые координаты (направление и амплитуду импульсов каждой из частиц в данной моде), а проекции траектории в импульсном подпространстве на оси данного базиса передают временную зависимость движения в данной моде. Эффективные моды являются независимыми вследствие ортонормированности эмпирического базиса и отсутствия линейной корреляции между проекциями ($\langle (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k)(\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_j)^* \rangle = \delta_{kj} \lambda_k^2$). При разложении многомерного вектора импульса на эффективные моды для среднего по времени значения кинетической энергии системы в k -той моде справедливо соотношение

$$\langle (E_{kin})_k \rangle / \langle E_{kin} \rangle = \lambda_k^2 / \sum_{k=1}^n \lambda_k^2.$$

Кроме того, можно рассчитать долю кинетической энергии $(E_{kin})_k$ в каждой из мод в зависимости от времени:

$$(E_{kin})_k = [(\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k)]^2 / 2. \quad (2)$$

Можно показать, что первые m эффективных мод в среднем по времени содержат больше кинетической энергии, чем любые другие m мод, полученных с помощью линейного разложения с использованием произвольного ортогонального базиса [15].

Метод разложения на эффективные моды имеет много общего с методом выделения нормальных мод, и его можно назвать расширением метода нормальных мод на случай нелинейных систем. Действительно, в обоих случаях используется линейное разложение на пространственную и временную компоненты, а аналогом нормальных координат является базис \mathbf{e}_k . Разница между методами заключается в том, что для разложения на эффективные моды не используется приближение малости колебаний и квадратичности потенциала взаимодействия. В то же время можно пока-

зять, что при использовании гармонического приближения эффективные моды переходят в нормальные моды [12].

С помощью метода эффективных мод можно также получить информацию о степени нетвердотельности вращения системы. Равномерное вращение можно представить в виде двух связанных ортогональных мод, имеющих одинаковую амплитуду и частоту. Между модами будет происходить постоянный обмен энергией по гармоническому закону. Действительно, можно отметить, что, когда частица движется по окружности, горизонтальные и вертикальные составляющие радиус-вектора имеют ускорения, пропорциональные их смещению от центра. В дополнение можно рассчитать фазу φ_{mn} между модами m и n [15]:

$$\varphi_{mn}(t_i) = \arctan(-(\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_n)/(\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_m)).$$

Для твердотельного вращения фаза будет линейно зависеть от времени; следовательно, отклонения от линейности будут определять степень нетвердотельности вращения и наличие связанности двух мод как таковой.

Кинетическую энергию, содержащуюся в эффективных модах (2), можно разделить на вращательную и колебательную составляющие. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц без жестких связей, i – индекс частицы. В работе [16] показано, что мгновенную вращательную энергию такой системы можно представить следующим образом:

$$E_{rot}(t) = 1/2 \cdot (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\omega}(t)), \quad \boldsymbol{\omega}(t) = \mathbf{I}^{-1}(t) \cdot \mathbf{M},$$

где \mathbf{M} — полный угловой момент системы, а $\boldsymbol{\omega}$ — вектор полной угловой скорости, а $\mathbf{I}(t)$ — мгновенный тензор инерции:

$$\mathbf{I}_{\alpha\alpha}(t) = \sum_i m_i [r_i^2(t) - \alpha_i^2(t)],$$

$$\mathbf{I}_{\alpha\beta}(t) = -\sum_i m_i \alpha_i(t) \beta_i(t); \quad \alpha, \beta (\neq \alpha) = x, y, z.$$

Далее символами \mathbf{p} и \mathbf{e}_k будем обозначать $3N$ -мерные векторы, составленные из N обычных трехмерных векторов. Используя (1) и изменяя порядок суммирования, для углового момента системы можно получить следующее выражение:

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

Следовательно, вращательная энергия может быть представлена в виде:

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

где величина $(E_{rot})_k$ определяет вклад k -той моды во вращательную энергию. Колебательная энергия, содержащаяся в k -той моде, определяется как разность кинетической и вращательной:

$$(E_{vib})_k = (E_{kin})_k - (E_{rot})_k.$$

Для описания распределения энергии между модами удобно использовать понятие эффективных чисел мод, которые представляет собою степень равномерности энергии между модами. Эффективные числа мод n_{eff} определим с помощью соотношения

$$n_{eff} = 10^{-\sum_k a_k \log a_k},$$

где a_k представляет собою усредненную по времени кинетическую (или вращательную, или колебательную) энергию в k -той моде. В нашей задаче n_{eff} меняется от единицы (в движении задействована только одна мода) до шести (энергия движения распределена равномерно между всеми модами системы). Аналогичный подход используется в квантовой механике для описания степени равномерности волновой функции между разными базисными функциями [17]. Эффективное число мод может

быть использовано для определения температуры многочастичных систем.

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

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^3 U(r_{ij}), \quad U(r_{ij}) = 4 \cdot U_0 \cdot \left[\left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4)$$

$r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$, \mathbf{q}_i и \mathbf{p}_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 (4), где 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, $m = 39.945 \text{ \AA} \cdot \text{a} \cdot \text{\AA}$. $U_0 = 99.55 \tilde{h}^{-1}$ и $\alpha = 3.757/2^{1/6} \text{ \AA}$. Выраженная в естественных единицах постоянная Планка $\tilde{h} = \hbar / \sqrt{mU_0^2 \alpha^2}$ достаточно мала: для аргона $\tilde{h} = 2.93 \cdot 10^{-2}$, что может оправдывать классический подход к рассмотрению динамики кластеров [6].

Основное состояние кластера с энергией $E = -3$ и нулевым угловым моментом соответствует неподвижным атомам, размещенным в вершинах равностороннего треугольника с длиной стороны $\alpha' = \alpha\sqrt{2}$. Угловой момент нормируется на максимальный для данной энергии. 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 ранее [6]. 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 [18].

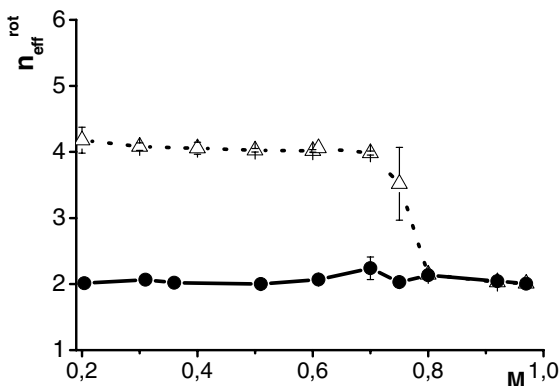


Рис. 1. Зависимость эффективного числа вращательных мод n_{eff}^{rot} от величины углового момента M для регулярной (обозначена символом «●» и сплошной линией) и хаотической (обозначена символом «Δ» и прерывистой линией) компонент. $E = -1.5$

Анализ внутренней динамики кластера. Разложение кинетической энергии в модах на колебательную и вращательную составляющие дает возможность детально описывать процессы

перераспределения энергии в кластере. На рис. 1 изображена зависимость эффективного числа вращательных мод (n_{eff}^{rot}) от величины углового момента.

Отметим, что для регулярного движения n_{eff}^{rot} близко к двум, что означает равномерное распределение вращательной энергии по двум модам. Следовательно, в динамике системы можно выделить две связанные ортогональные моды и только одну ось вращения, которое близко к твердотельному. Для хаотического движения в интервале значений углового момента от 0.2 до 0.7 n_{eff}^{rot} близко к четырем, что отражает наличие в динамике системы двух наборов связанных мод и двух осей вращения.

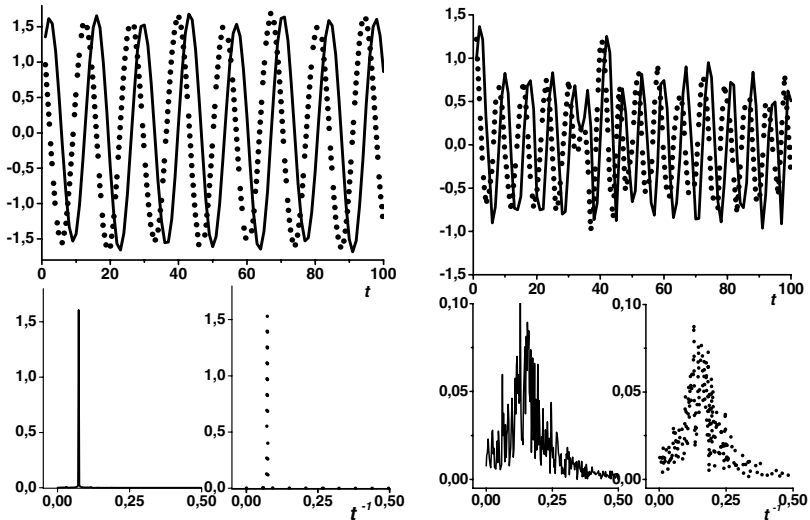


Рис. 2. Зависимости проекций на первые две моды (сплошная линия соответствует проекции на первую моды, прерывистая – на вторую) для регулярного (слева) и хаотического (справа) движения в зависимости от времени t и — ниже — частотные характеристики этих зависимостей. $E = -1.5$, $M = 0.61 M_{max}$

На рис. 2 представлены зависимости проекций на первые две моды. Для двух мод эти зависимости имеют близкие частоты в случае регулярного движения и близкие по форме и величинам графики частотного спектра в случае хаотического движения. В последнем случае более существенны отклонения от гармоничности мод.

В дополнение на рис. 3 приведены зависимости фазового сдвига φ_{12} между первыми двумя модами для регулярного и хаотического типов движения атомов в кластере. Здесь следует отметить практически линейную зависимость для фазы между двумя первыми модами для регулярной компоненты и отклонения от линейности для хаотического движения.

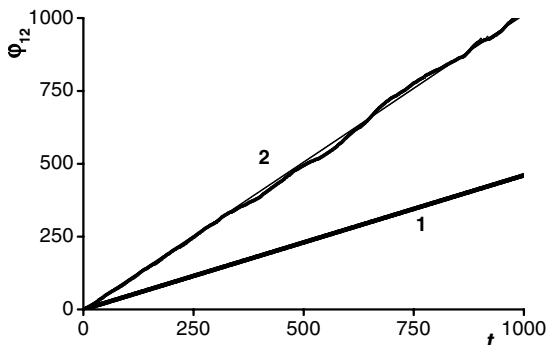


Рис.3. Зависимости фазового сдвига φ_{12} между первыми двумя модами для регулярной (обозначена на рисунке цифрой 1) и хаотической (обозначена на рисунке цифрой 2) компонент от времени t и линейные аппроксимации этих зависимостей

На рис. 4 изображена зависимость величины эффективного числа колебательных мод (n_{eff}^{vib}) от величины углового момента. Так как n_{eff}^{vib} для хаотической компоненты близко к шести в большом интервале значений углового момента, то можно говорить

о равномерном распределении колебательной энергии по модам для этой компоненты. Полученные результаты не подтверждают широко распространенную точку зрения о том, что вращение упорядочивает динамику [9, 11]. Мы видим здесь, что в большом интервале величин углового момента n_{eff}^{vib} для хаотической компоненты больше, чем для регулярной компоненты.

Принимая во внимание данные, представленные на рис. 4 и рис. 5, можно отметить, что выдвинутая ранее [9] гипотеза о том, что хаотичность поведения таких систем вызывается долей кинетической энергии, сконцентрированной в колебательных степенях свободы, не находит своего подтверждения. Вместо этого можно отметить, что хаотичность и регулярность в основном зависят от перераспределения колебательной и вращательной энергий между модами.

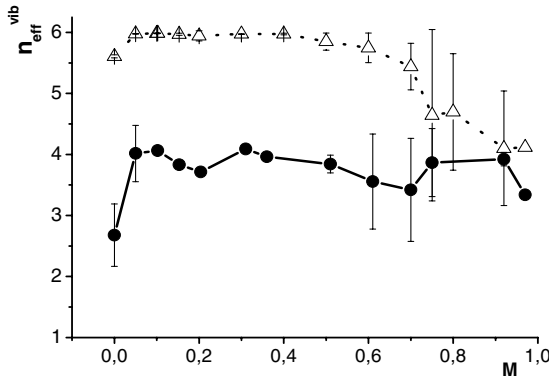


Рис. 4. Зависимость величины эффективного числа колебательных мод n_{eff}^{vib} от величины углового момента для регулярной (обозначена символом «●» и сплошной линией) и хаотической (обозначена символом «Δ» и прерывистой линией) компонент. $E = -1.5$

Заключение. Таким образом, благодаря использованию метода эффективных мод движения удается детально описать особенности вращения системы во всем интервале возможных значений

углового момента. Разделение кинетической энергии по модам продемонстрировало, что тип динамики системы определяется не долей кинетической энергии в колебательных степенях свободы, а распределением колебательной и вращательной энергий между модами. Чем меньше направлений в фазовом пространстве, куда направлена энергия, тем более упорядочена сама внутренняя динамика системы.

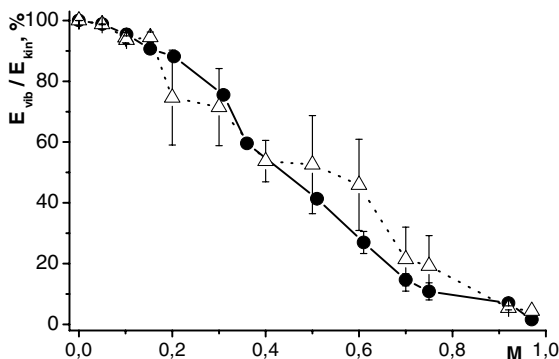


Рис. 5. Зависимость доли колебательной энергии в кинетической для регулярной (обозначена символом «●» и сплошной линией) и хаотической (обозначена символом «Δ» и прерывистой линией) компонент от величины углового момента. $E = -1.5$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А. Слабый хаос и квазирегулярные структуры // М.: Наука, 1991.
2. Leitner D.M., Berry S.R., and Whitnell R.M. Quantum chaos of Ar3: Statistics of eigenvalues // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 91. — № 6. — P. 3470–3476.
3. Amitrano C., Berry R.S. Probability distributions of local Liapunov exponents for small clusters // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 68. — № 6. — P. 729–732.
4. Berry R.S. Introductory lecture. Clusters, melting, freezing and phase transitions // Chem. Soc. Faraday Trans. — 1990. — Vol. 86. — № 13. — P. 2343–2349.

5. Jellinek J.J. and Jasien P.J. Dynamical effects in the phase change behavior of small clusters // in «The Structure of Small Molecules and Ions», edited by R. Naaman and Z. Vager (Plenum, New York, 1988), P. 39–41.
6. Белега Е.Д., Елютин П.В., Трубников Д.Н., Швилкина Л.Б. Структура фазового пространства вращающихся тримеров благородных газов // ДАН. 1997. — Т. 355 — № 6. — С. 750–753.
7. Yurtsever E. and Elmaci N. Chaotic behavior of triatomic clusters // Phys. Rev. A. — 1997. — № 1. — Vol. 55. — P. 538–544.
8. Yurtsever E. Chaos in rotating triatomic clusters // Europhys. Lett. — 1997. — Vol. 37 (2). — P. 91–96.
9. Yurtsever E. Angular-momentum-driven chaos in small clusters // Phys. Rev. A. — 1998. — Vol. 58. — № 1. — P. 377–382.
10. Belega E.D., Trubnikov D.N., Lohr. L.L. Effect of rotation on internal dynamics and phase-space structure of rare-gas trimers // Phys. Rev. A — 2001. — Vol. 63. — 043203.
11. Белега Е.Д., Рыбаков А.А., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Эффективная размерность фазовой траектории в задаче визуализации эволюции динамической системы // ЖВМ и МФ. — 2002. — Т.42. — № 12. — С. 1891–1898.
12. Белега Е.Д., Рыбаков А.А., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Эффективная размерность фазовой траектории и моды движения динамических систем // Сб. научн. трудов «Математика. Компьютер. Образование», вып.10., Часть 2. — М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. — С. 330–344.
13. Белега Е.Д., Рыбаков А.А., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Моды движения вращающихся тримеров атомов аргона // Хим. Физ, 2004. — № 5. — С. 15–21.
14. Рыбаков А.А., Белега Е.Д., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Закономерности перераспределения энергии по внутренним степеням свободы в слабосвязанных атомных кластерах // Сб. научн. трудов. «Математика. Компьютер. Образование». Вып. 12. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. — С. 721–732.
15. Palacios A., Gunaratne G. H., Gorman M., and Robbins K. A. Karhunen-Loève analysis of spatiotemporal flame patterns // Phys. Rev. E. — 1998. — № 5. — Vol. 57. — P. 5958–5971.
16. Li D.H. and Jellinek J. Separation of the Energy of Overall Rotation in Any N-Body System // Phys. Rev. Lett. — 1989. — Vol. 62. — № 3. — P. 241–244.
17. Елютин П. В. Проблема квантового хаоса // УФН. — 1988. — Т. 42. — № 7. — С. 397–442.
18. Benettin G., Galgani L., Strelcyn J.M. Kolmogorov entropy and numerical experiments // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 14. № 6. P. 2338–2345.

ORDER AND CHAOS IN INTERNAL DYNAMICS OF NONRIGID SYSTEMS

**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 found that the most significant factor for the chaotic behavior of the cluster is the partitioning of the vibrational and rotational energies among the modes.