

ОСОБЕННОСТИ ВРАЩЕНИЯ В СЛАБОСВЯЗАННЫХ АТОМНЫХ КЛАСТЕРАХ

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

(Россия, Москва)

В слабосвязанных кластерах колебательно-вращательное взаимодействие затрудняет анализ внутренней динамики. В работе предложен подход, позволяющий описывать динамику с помощью метода эффективных мод. Для трехатомного кластера аргона показана связь между типом движения и величиной углового момента для различных изомеров.

Введение. Внутренняя динамика кластеров — предмет интенсивных исследований, результаты которых используются в теории фазовых переходов в конечномерных системах и изучении нелинейных динамических систем. Исследование движения частиц в кластерах ведет к пониманию механизмов и выявлению динамических особенностей процессов изомеризации и фрагментации.

Вращение в кластерах нельзя рассматривать как жесткое, что делает неэффективным использование традиционного подхода, основанного на использовании в нулевом приближении модели типа "гармонический осциллятор-жесткий ротатор" (внутримолекулярные колебания отделены от полного вращения) и учете колебательно-вращательного взаимодействия по теории возмущений. Взаимодействие колебательного и вращательного движения является важным, но до сих пор малоизученным фактором, влияющим на закономерности перераспределения внутренней энергии и константы скоростей мономолекулярного распада. В работе предложен подход к описанию динамики вращения слабосвязанных кластеров с помощью разработанного авторами [1] метода эффективных мод.

Метод. Задачами метода эффективных мод являются анализ движения в многомерном фазовом пространстве и поиск параметров, управляющих изменениями в динамике. Метод основан на представлении многомерного вектора импульса $\mathbf{p}(t)$ кластера из n частиц в каждый момент времени $t \in [0, T]$ в виде суперпозиции эффективных мод:

$$\mathbf{p}(t) = \sum_{k=1}^{3n} (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_k, \quad (1)$$

где ортонормированный базис \mathbf{e}_k ($\mathbf{e}_k^* \mathbf{e}_j = \delta_{kj}$) — собственный базис усредненного тензора пространственной автокорреляции ($\langle \mathbf{p} \mathbf{p}^* \rangle \mathbf{e}_k = \lambda_k^2 \mathbf{e}_k$). 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 независимы: $\langle (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k)(\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_j)^* \rangle = \delta_{kj} \lambda_k^2$.

Суперпозиция m эффективных мод, $m = 1, 2, \dots, n$, наиболее точно аппроксимирует динамику системы: среднеквадратичная ошибка аппроксимации $\sigma = \left\| \left\| p - \sum_{k=1}^m (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_k \right\| \right\|$ минимальна по сравнению с любым другим набором из m ортогональных базисных функций для любого m .

Это позволяет приближенно описывать динамику небольшим числом мод и находить эффективное подпространство, в котором, в основном, происходит движение системы.

При разложении вектора импульса эффективные моды упорядочены по вкладу в среднюю кинетическую энергию [1], что позволяет выбирать моды, дающие наибольший вклад в среднюю кинетическую энергию. Кроме того, можно рассчитать вклад каждой из мод в мгновенную кинетическую энергию:

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

а также рассчитать мгновенную вращательную энергию, содержащуюся в каждой из мод [2]:

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

тогда мгновенная колебательная энергия, содержащаяся в k -той моде, определяется как разность кинетической и вращательной:

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

Вращение жесткого ротатора вокруг одной оси вращения можно представить в виде двух связанных ортогональных мод, имеющих одинаковую амплитуду и частоту. Между модами будет происходить постоянный обмен энергией по гармоническому закону, а фаза между связанными модами:

$$\varphi_{mn}(t_i) = \arctan(-(\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_n) / (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_m)) \quad (3)$$

будет линейно зависеть от времени [3]; следовательно, отклонения от линейности позволят оценить степень нежесткости вращения.

Вращение жесткого ротатора в общем случае представляется с помощью трех пар связанных мод (суммарно шести эффективных мод), то есть трех независимых вращений вокруг стационарных осей, при этом каждой вращательной степени свободы соответствует пара эффективных мод. Кинетическая энергия для каждой пары остается постоянной в течение времени, а между модами в паре происходит периодический обмен кинетической энергией с зависимостью от времени, описываемой гармонической функцией. В дополнение к (3) это дает еще один критерий оценки жесткости вращения – отклонение энергии в парах мод от средней величины.

Для описания распределения энергии между модами будет использоваться эффективное число мод, характеризующее сте-

пень равномерности энергии между модами. Эффективные числа мод n_{eff} определим с помощью соотношения $\log n_{eff} = -\sum_k a_k \log a_k$ [2], где a_k — доля усредненной по времени вращательной или колебательной энергии, содержащаяся в k -той моде. Для трехатомных кластеров n_{eff} изменяется от единицы (вся кинетическая энергия сконцентрирована в одной моде) до шести (энергия распределена равномерно между всеми модами системы).

Модель. Кластер из трех одинаковых атомов благородного газа рассматривается как связанное состояние с гамильтонианом

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

где $r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$, $\mathbf{q}_i \in \mathbf{p}_i$ — векторы импульса и координаты i -го атома, m — его масса. Попарное взаимодействие между атомами в кластере описывается потенциалом Леннарда-Джонса (4), где U_0 — глубина потенциальной ямы и α — характерная ширина. В работе используется естественная система единиц, в которой масштабами служат m , U_0 и α , а основное состояние кластера имеет энергию $E = -3$. Угловой момент M нормируется на максимальный для данной энергии. Движение системы в состоянии с максимальным 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 детально описана ранее [4]. Время расчета траектории составляло 2500 единиц (4.85 нс). Начальные условия, при заданных полной энергии и суммарном угловом моменте, выбирались случайным образом. Отобранные для исследования траектории отно-

сятся к областям хаотического и регулярного движения кластера; для определения принадлежности к той или иной области для каждой траектории вычислялся максимальный показатель Ляпунова по схеме, описанной в [5].

Анализ внутренней динамики кластера. Разложение кинетической энергии в модах на колебательную и вращательную составляющие и использование понятия эффективного числа мод дает возможность детально описывать процессы перераспределения энергии в кластере.

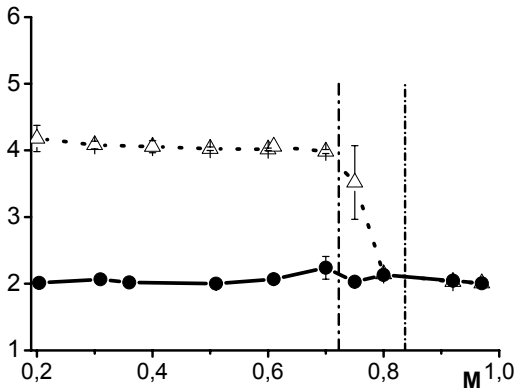


Рис. 1. Зависимость эффективного числа вращательных мод от величины углового момента для регулярной (“•” и сплошная линия) и хаотической (“Δ” и прерывистая линия) компонент. $E = -1.5$

Для регулярного движения при энергии $E = -1.5$, допускающей нахождение в линейной конфигурации, эффективное число вращательных мод $n_{eff}^{rot} \approx 2$ (рис. 1), что означает равномерное распределение вращательной энергии между двумя модами. Значит, в динамике системы можно выделить две связанные ортогональные моды и одну ось вращения. Учитывая упомянутый выше критерий жесткости вращения (рис. 2), регулярное движение в линейной конфигурации аналогично вращению жесткого ротатора с одной осью вращения. Регулярное движение в треугольной configura-

ции (рис. 3, $M > 0.5$) характеризуется большей величиной n_{eff}^{rot} , что говорит об увеличении числа стационарных осей вращения, остающегося близким к жесткому.

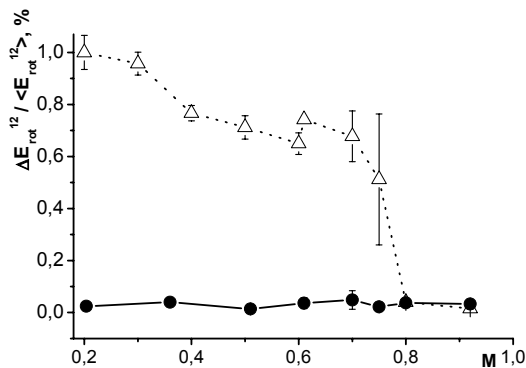


Рис. 2. Относительное отклонение вращательной энергии, содержащейся в первой паре мод, от среднего значения $\Delta E_{rot}^{12} / \langle E_{rot}^{12} \rangle$, в зависимости от величины углового момента для регулярной (“●” и сплошная линия) и хаотической (“Δ” и прерывистая линия) компонент. $E = -1.5$

Для хаотического движения $n_{eff}^{rot} \approx 4$ в интервале значений углового момента от 0.2 до 0.65 (рис. 1, 3), что отражает наличие двух наборов связанных мод и двух осей вращения. Обмен вращательной энергией происходит между всеми модами, содержащими вращательную энергию, а не только между связанными модами; при этом зависимости вращательной энергии в модах от времени становятся существенно ангармоническими функциями. Вращение значительно отличается от вращения жесткого ротатора (рис. 3).

Вектор углового момента при превышении величины $M_{max}^{C_{2v}}$, соответствующей неколеблющемуся остроугольному изомеру (отмечена на рисунках штрихпунктирной линией), больше не может находиться в плоскости движения частиц кластера. Последнее означает, что пропадает стационарная ось вращения, то есть уменьшается вероятность вращения кластера, связанного с пово-

ротом плоскости, образуемой его частицами (вокруг поперечной оси) [6]. Соответственно это объясняет уменьшение значений эффективного числа вращательных мод при больших величинах углового момента (рис. 1, 2) и увеличение разброса отклонений $\Delta E_{rot}^{12} / \langle E_{rot}^{12} \rangle$ (рис. 3). Следует также отметить, что по зависимости максимального показателя Ляпунова от величины углового момента обнаружить это критическое явление, связанное с изменением числа стационарных осей вращения, не удается [7].

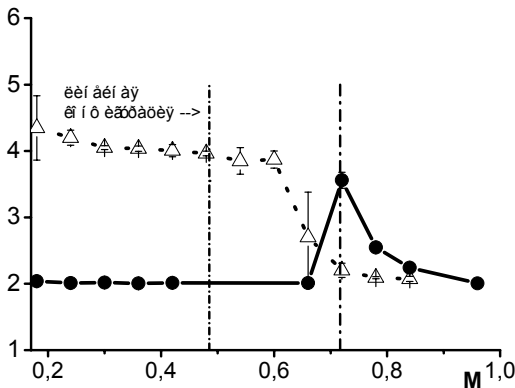


Рис. 3. Зависимость эффективного числа вращательных мод от величины углового момента для регулярной (“•” и сплошная линия) и хаотической (“Δ” и прерывистая линия) компонент. $E = -1.9$

Совокупность данных, представленных на рис. 1 и 3, позволяет утверждать, что хаотическую и регулярную компоненты фазового пространства можно дифференцировать по распределению вращательной энергии между модами; данное утверждение остается верным для различных изомеров. Выдвинутая ранее [7-8] гипотеза о том, что хаотичность поведения таких систем, как слабо-связанные атомные кластеры, вызывается долей кинетической энергии, сконцентрированных в колебательных степенях свободы, не находит подтверждения [2]. Результаты, полученные авторами данной работы, позволяют утверждать, что хаотичность и регулярность определяются распределением колебательной [2] и вра-

щательной энергий между модами.

Заключение. Метод эффективных мод позволяет детально описать особенности вращения системы во всем интервале возможных значений углового момента. Показано, что тип динамики системы определяется не долей кинетической энергии в колебательных степенях свободы, а распределением колебательной и вращательной энергий между модами. Продемонстрировано, что эффективное число вращательных мод может использоваться для обнаружения и анализа критических явлений, связанных с изменением числа стационарных осей вращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белега Е.Д., Рыбаков А.А., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. // ЖВМ и МФ, 2002. Т.42, N12, С.1909.
2. Rybakov A.A., Belega E.D. and Trubnikov D.N. // Eur. Phys. J. D, 2007. V. 41. P. 297.
3. Palacios A., Gunaratne G. H., Gorman M., Robbins K. A. // Phys. Rev. E, 1998. v. 57, p. 5958.
4. Белега Е.Д., Елютин П.В., Трубников Д.Н., Швилкина Л.Б. // ДАН. 1997. Т.355, № 6, стр. 750-753.
5. Benettin G., Galgani L., Strelcyn J.M. // Phys. Rev. A, 1976, V.14, N6, pp. 2338-2345.
6. Belega E.D., Trubnikov D.N., Lohr L.L. // Phys. Rev. A, 2001. V.63, 043203.
7. Yurtsever E. and Elmaci N. // Phys. Rev. A, 1997. V. 55. P. 538.
8. Yurtsever E. // Phys. Rev. A., 1998. V. 58. P. 377.

FEATURES OF ROTATION IN WEAKLY BOUNDED ATOMIC CLUSTERS

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

(Russia, Moscow)

In weakly-bounded clusters rotational-vibrational interaction complicates the analysis of internal dynamics. In this paper the description of dynamics of nonrigid rotation using method of effective modes is offered. For triatomic argon clusters communication between kind motion and the value of angular moment for different isomers is shown.