

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЧИСЕЛ МОД ДЛЯ АНАЛИЗА ВНУТРЕННЕЙ ДИНАМИКИ СЛАБОСВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

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

В работе методом Монте-Карло определены доли регулярной и хаотической компоненты в динамике трехатомных вандерваальсовых кластеров при различных значениях полной энергии и углового момента. В работе объясняется немонотонность зависимости объема хаотической компоненты от величины углового момента и причины перехода к хаотическому режиму движения

Введение. Исследования внутренней динамики атомных и молекулярных кластеров актуальны в различных областях науки, в частности, в физической химии, молекулярной биологии, в теории фазовых переходов в конечномерных системах, теории нелинейных динамических систем. Изучение движения частиц в кластерах ведет к пониманию механизмов процессов изомеризации и фрагментации и выявлению их динамических особенностей.

Анализ внутренней динамики в слабосвязанных кластерах заметно осложнен. Во-первых, сильная ангармоничность потенциала взаимодействия между атомами в кластере приводит к невозможности описания его внутренней динамики в терминах нормальных мод [1]. Во-вторых, вращение в кластерах нельзя рассматривать как жесткое, что делает неэффективным использование традиционного подхода - модели типа "гармонический осциллятор-жесткий ротатор" (внутримолекулярные колебания отделены от полного вращения) с учетом колебательно-вращательного взаимодействия по теории возмущений [2]. Взаимодействие колебательного и вращательного движения в слабосвязанных кластерах является важным, но до сих пор малоизученным фактором. Оно влияет на закономерности перераспределения энергии между внутренними степенями свободы и, как следствие, на константы скоростей изомеризации и мономолекулярного распада кластера. И, наконец, зависимость динамических параметров (например, значения максимального показателя Ляпунова) от величины суммарного углового момента носит немонотонный характер [3]. Предварительные результаты по внутренней динамике атомных Ван-дер-ваальсовых кластеров показали, что такое поведение системы связано с особенностями перераспределением энергии между различными типами коллективных движений атомов в кластере. Целью данной работы является расчет и объяснение зависимости объема хаотической компоненты фазового пространства от величины суммарного углового момента в слабосвязанных атомных кластерах.

В связи с перечисленными выше трудностями возникает вопрос о методе описания динамики в слабосвязанных системах. В настоящей работе применен подход, основанный на методе эффективных мод, разработанном авторами ранее [4].

Метод. Метод эффективных мод позволяет провести анализ движения частиц системы в многомерном фазовом пространстве и выделить параметры, управляющие изменениями в динамике. Метод основан на разложении коллективного движения атомов в кластере на сумму ортогональных составляющих, обладающих экстремальными свойствами и называемых эффективными модами.

В каждый момент времени $t \in [0, T]$ представим многомерный вектор импульса $\mathbf{p}(t)$ кластера из n частиц в виде суперпозиции эффективных мод:

$$\mathbf{p}(t) = \sum_{k=1}^{3n} (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) \mathbf{e}_k, \langle \mathbf{p} \mathbf{p}^* \rangle \mathbf{e}_k = \lambda_k^2 \mathbf{e}_k, \mathbf{e}_k^* \mathbf{e}_j = \delta_{kj}.$$

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: $\langle (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_k) (\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{e}_j)^* \rangle = \delta_{kj} \lambda_k^2$.

При разложении вектора импульса эффективные моды упорядочены по вкладу в среднюю кинетическую энергию [4]. Это позволяет выбирать моды, дающие наибольший вклад в среднюю кинетическую энергию движения атомов в кластере. 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.

Вклад каждой k -ой из эффективных мод в мгновенную кинетическую энергию системы оценивается следующим образом:

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

Мгновенная кинетическая энергия, приходящаяся на его вращение, определяется из предположения, что в каждый момент времени кластер представляет собой твердое тело [5]. Тогда вклад каждой из мод в мгновенную вращательную энергию можно определить следующим образом:

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

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

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

В качестве примера рассмотрим эффективные моды жесткого ротатора, имеющего три независимых оси вращения. Можно показать, что каждой вращательной степени свободы соответствует пара связанных эффективных мод. Кинетическая энергия каждой пары эффективных мод жесткого ротатора остается постоянной с течением времени. Между модами в паре происходит периодический обмен энергией с зависимостью от времени, описываемой гармонической функцией. Соответствие между осью вращения и парой связанных мод сохраняется и для нежесткого вращения.

Для описания распределения энергии между модами будем использовать эффективное число мод n_{eff} , характеризующее степень равномерности энергии между модами. Эффективное число мод определим с помощью соотношения:

$$\log n_{eff} = -\sum_k a_k \log a_k$$

где a_k — доля вращательной или колебательной энергии, содержащаяся в k -той моде, усредненная по времени. В частности, для рассматриваемых в данной работе трехатомных кластеров эффективные числа колебательных мод могут принимать значения от единицы (если вся кинетическая энергия сконцентрирована в одной моде) до шести (когда энергия распределена равномерно между всеми модами системы). Эффективные числа вращательных мод могут принимать значения от двух (соответствуют наличию одной пары мод и вращению, близкому к вращению жесткого ротатора с одной осью вращения) до шести.

Модель. Применим метод эффективных мод для анализа внутренней динамики трехчастичного кластера, состоящего из атомов благородных газов. Кластеры атомов благородных газов представляют собой слабосвязанные системы, взаимодействие между частицами в которых носит ван-дер-ваальсовый характер и может быть описано потенциалом Леннарда-Джонса. Кластер из трех одинаковых атомов благородного газа рассматривается как связанное состояние с гамильтонианом

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

где $r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$, \mathbf{q}_i и \mathbf{p}_i - векторы импульса и координаты i -го атома, m – его масса, $U(r_{ij})$ - потенциалом Леннарда-Джонса:

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

где U_0 - глубина потенциальной ямы и α - характерная ширина, соответствующая нулю потенциала. В работе используется естественная система единиц, в которой масштабами служат m , U_0 и α . Тогда основное состояние кластера имеет энергию $E_0 = -3$. Угловой момент M нормируется на максимальный (M_{max}) для данной энергии и изменяется от нуля до единицы. Движение системы в состоянии с $M = 1$ представляет собой вращение вокруг основной оси симметрии равностороннего треугольника, лежащего в плоскости, перпендикулярной вектору углового момента.

Схема численного интегрирования уравнений движения со случайными начальными условиями, выбранными при фиксированных значениях полной энергии и суммарного углового момента системы, детально описана ранее [5]. Время расчета траектории составляло 2500 единиц времени (4.85 нс). Принадлежность траектории регулярной или хаотической компоненте движения определялась по значению максимального показателя Ляпунова, рассчитанного стандартным способом [6]. Доля регулярных и

хаотических траекторий для каждого значения углового момента определялась из ансамбля 10000 траекторий.

Анализ внутренней динамики кластера. Широко распространено мнение, что хаотичность динамики в слабосвязанных атомных и молекулярных кластерах является следствием концентрации кинетической энергии в колебательных степенях свободы [7-8]. В то же время для трехатомного кластера аргона ранее нами было обнаружено [5], что при значении полной энергии $E = -1.5$ регулярная и хаотическая компоненты содержат близкие по величине значения кинетической энергии в колебательных степенях свободы во всем диапазоне значений углового момента (рис.1). Это позволяет утверждать, что в рассматриваемых системах концентрация кинетической энергии в колебательных степенях свободы не является необходимым и достаточным условием наступления хаотического режима, оставляя открытым вопрос об источнике хаоса в динамике слабосвязанных атомных кластеров.

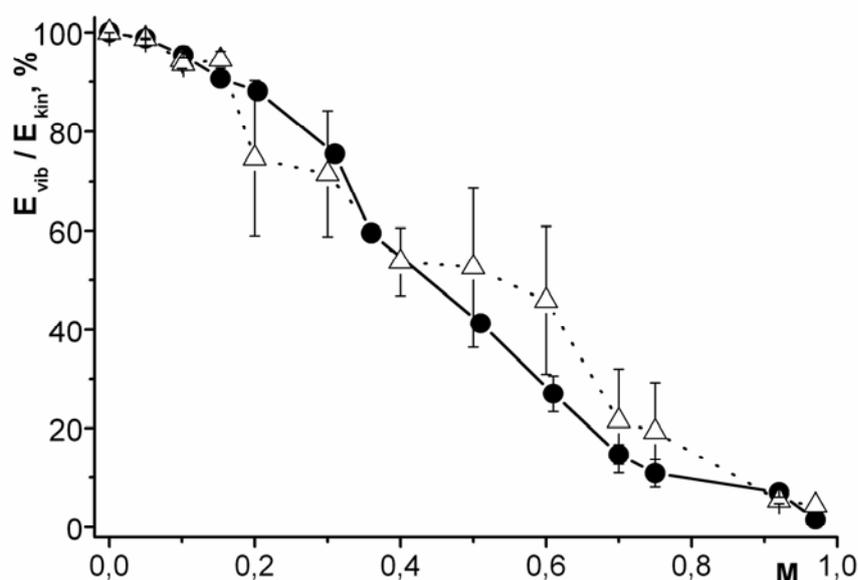


Рис. 1. Зависимость доли колебательной в кинетической энергии от величины углового момента при $E = -1.5$. Сплошная линия и символ “●” – относятся к регулярной компоненте фазового пространства, прерывистая и символ “Δ” – к хаотической

На рис. 2 приведена зависимость эффективного числа вращательных мод n_{eff}^{rot} от величины углового момента при полной энергии $E = -2.3$, передающая распределение вращательной энергии по модам. В интервале значений углового момента от 0.2 до 0.4 для хаотического движения n_{eff}^{rot} близко к четырем. Последнее отражает наличие в динамике системы двух пар связанных мод. При этом вращение кластера значительно отличается от вращения жесткого ротатора: обмен вращательной энергией происходит между всеми вращательными модами. С ростом углового момента до 0.6 для хаотической компоненты происходит падение n_{eff}^{rot} до двух. Объяснить это можно следующим образом. При рассматриваемой энергии $E = -2.3$ существует критическое значение уг-

лового момента $M_{\max}^{C_{2v}} = 0.71$ для вращения кластера в равнобедренной остроугольной конфигурации вокруг оси C_{2v} (штрихпунктирная линия на рис. 1) [9]. Следовательно, при приближении величины углового момента к $M_{\max}^{C_{2v}}$ уменьшается вероятность вращения кластера, вызывающего переворот плоскости, образуемой его частицами (ось вращения лежит в этой плоскости). Таким образом, уменьшение эффективного числа вращательных мод может быть интерпретировано как исчезновение одной из двух стационарных осей вращения.

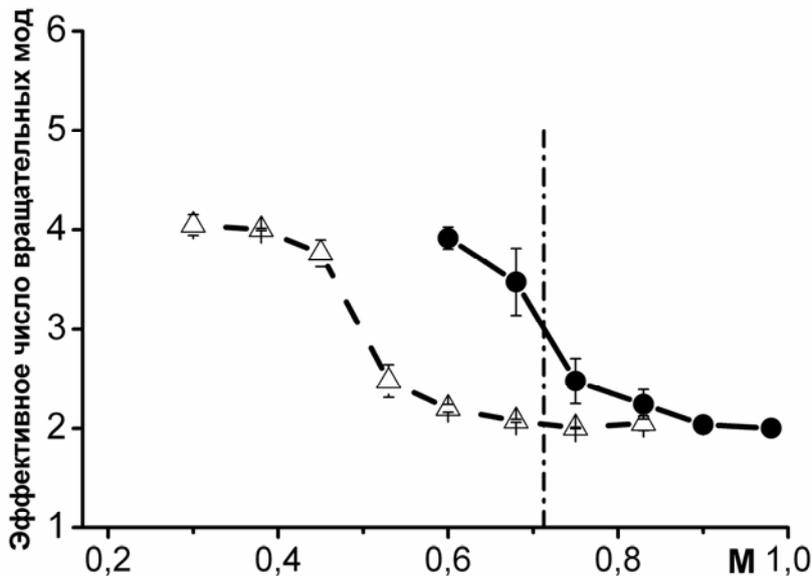


Рис. 2. Зависимость эффективного числа вращательных мод от величины углового момента для регулярной (“•” и сплошная линия) и хаотической (“Δ” и прерывистая линия) компонент при $E = -2.3$. Критическое значение углового момента $M_{\max}^{C_{2v}} = 0.71$ для вращения кластера в равнобедренной остроугольной конфигурации вокруг оси C_{2v} отмечено вертикальной штрихпунктирной линией

Важно отметить, что при $M = 0.6$, одновременно с уменьшением $n_{\text{eff}}^{\text{rot}}$ до двух в хаотической компоненте, наблюдается появление регулярной компоненты (рис. 2). При дальнейшем увеличении углового момента эффективное число вращательных мод для хаотических траекторий остается равным двум, что и приводит к уменьшению доли фазового пространства, занятого хаотической компонентой, и к увеличению доли фазового пространства, занятого регулярной компонентой. Действительно, в интервале значений углового момента от 0.6 до 0.8 эффективное число вращательных мод для регулярной компоненты больше, чем для хаотической (рис. 2). Это говорит о большем числе осей вращения и, следовательно, более сложной динамике в регулярной компоненте по сравнению с хаотической. При данных значениях углового момента различие в способе вращения в регулярной и хаотической компонентах создает барьер, обеспечивающий устойчивость регулярного режима движения. В результате доля регулярной компоненты растет. При меньших значениях углового момента зародившееся регулярное движе-

ние будет терять устойчивость, так как есть возможность перехода к хаотическому движению с тем же числом осей вращения (рис. 2, 3).

Взаимосвязь между уменьшением объема хаотической компоненты и изменением числа осей вращения зафиксирована и при других значениях полной энергии системы. На рис. 4 представлена зависимость эффективного числа вращательных мод от величины углового момента при энергии $E = -1.9$. Отметим, что при данной энергии реализуется не только треугольная, но линейная конфигурация кластера. При значениях углового момента $M < 0.49$ обнаруженная регулярная компонента, в отличие от хаотической, связана с движением атомов именно в линейной конфигурации с одной стационарной осью вращения и $n_{eff}^{rot} = 2$. Различие между двумя типами движения создает барьер для перехода от регулярного к хаотическому режиму движения. При $M > 0.49$ вращение в линейной конфигурации становится невозможным, регулярные траектории исчезают, и движение атомов в кластере происходит только в треугольной конфигурации. Это приводит к уменьшению барьера между регулярным и хаотическим движением и исчезновению регулярной компоненты.

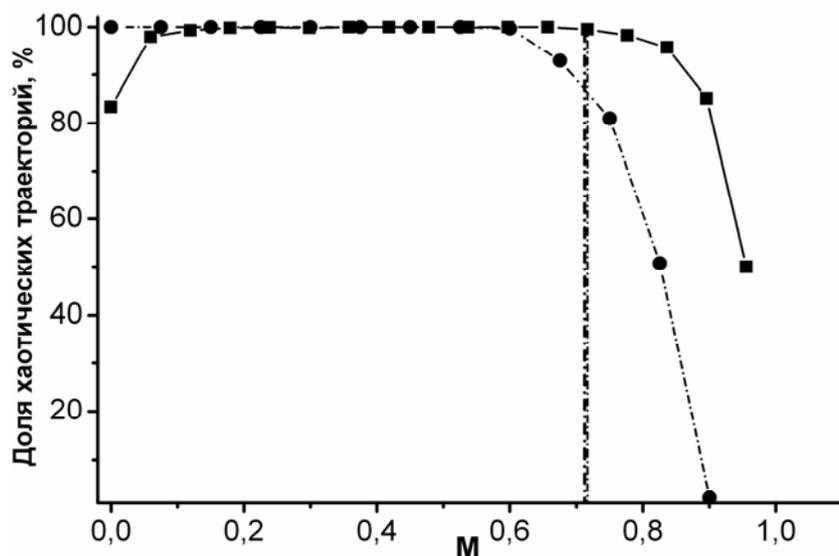


Рис. 3. Зависимость доли хаотических траекторий от величины углового момента. Сплошная линия и символы “ Δ ” соответствуют энергии $E = -1.9$, прерывистая линия и символы “ \square ” — энергии $E = -2.3$. Критические значения углового момента $M_{max}^{C_{2v}} = 0.71$ ($E = -2.3$) и $M_{max}^{C_{2v}} = 0.72$ ($E = -1.9$) для вращения кластера в равнобедренной остроугольной конфигурации вокруг оси C_{2v} отмечено вертикальной линией

При дальнейшем повышении углового момента степень хаоса в хаотической компоненте также постепенно понижается, что отражает падение устойчивости одной из осей вращения треугольного кластера, и при $M = 0.72$ число n_{eff}^{rot} уменьшается с четырех до двух. При этом же значении углового момента вновь появляется регулярное движение, причем эффективное число вращательных мод для регулярной компоненты больше, чем для хаотической, вплоть до $M = 0.9$. Как и при $E = -2.3$, при $M > 0.72$ различие в виде вращения для регулярной и хаотической компонент, обнаруживаемое раз-

личием в значениях эффективного числа вращательных мод, создает барьер, уменьшающий объем хаотической компоненты с ростом углового момента. Отсутствие такого барьера при $0.49 < M < 0.72$ приводит к отсутствию регулярного движения в этом интервале значений углового момента. Следует отметить, что значение углового момента, при котором наблюдается начало возрастания объема регулярной компоненты фазового пространства (рис. 3), зависит от энергии (например, для энергии $E = -2.3$ оно существенно отличается от значения $M_{\max}^{C_{2v}} = 0.71$).

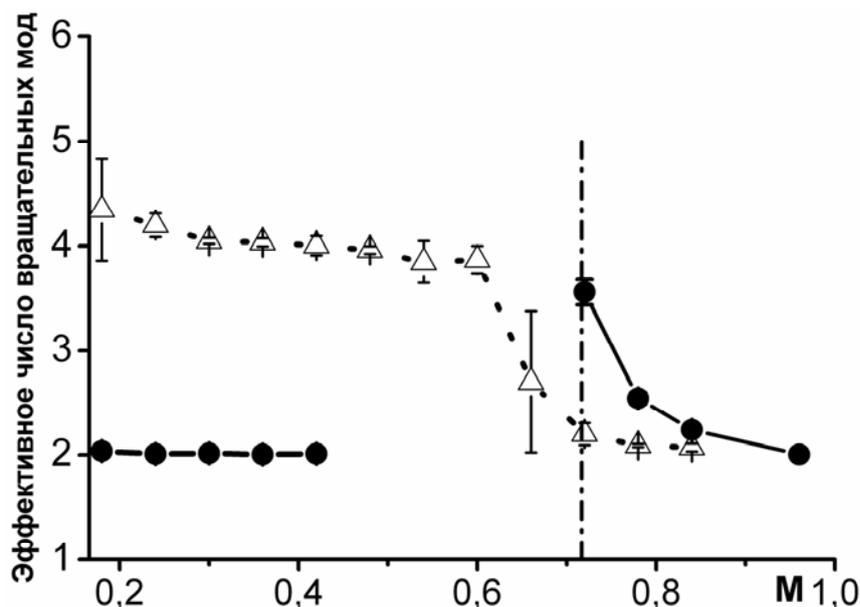


Рис. 4. Зависимость эффективного числа вращательных мод от величины углового момента для регулярной (“•” и сплошная линия) и хаотической (“Δ” и прерывистая линия) компонент. Полная энергия $E = -1.9$. Критическое значение углового момента $M_{\max}^{C_{2v}} = 0.72$ для вращения кластера в равнобедренной остроугольной конфигурации вокруг оси C_{2v} отмечено вертикальной штрихпунктирной линией

Заключение. Рассмотренная модельная задача показывает, что метод эффективных мод позволяет детально описать особенности внутренней динамики слабосвязанных атомных кластеров. Эффективные числа вращательных мод позволяют определить величину углового момента, при которой происходит существенное уменьшение объема хаотической компоненты фазового пространства. Регулярная компонента занимает значительный объем фазового пространства тогда, когда вращение в регулярной и хаотической компонентах происходит различным образом (с разным числом осей вращений, о чем свидетельствуют разные значения эффективных чисел вращательных мод). В этом случае переходы между различными типами движения, по-видимому, затруднены, что и создает барьер, обеспечивающий существование регулярной компоненты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beck T.L., Leintner D.M., Berry R.S.* Melting and phase space transitions in small clusters: Spectral characteristics, dimensions, and K entropy // *J. Chem. Phys.*, vol. 89, № 3, pp. 1681-1694 (1988).
2. *Jellinek J. and Jasien P.G.* 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), pp. 39–47.
3. *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.
4. *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, N12, С.1909.
5. *Rybakov A.A., Belega E.D. and Trubnikov D.N.* Description of nonrigid rotation in small atomic clusters // *Eur. Phys. J. D*, 2007. V. 41. P. 297.
6. *Benettin G., Galgani L., Strelcyn J.M.* Kolmogorov entropy and numerical experiments // *Phys. Rev. A*. 1976. Vol. 14. № 6. P. 2338-2345.
7. *Yurtsever E. and Elmaci N.* Chaotic behavior of triatomic clusters // *Phys. Rev. A*, 1997. V. 55. P. 538.
8. *Yurtsever E.* Angular-momentum-driven chaos in small clusters // *Phys. Rev. A*, 1998. V. 58. P. 377.
9. *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. V.63, 043203.

APPLICATION OF EFFECTIVE NUMBERS OF MODES TO ANALYSIS OF WEAKLY BOUNDED CLUSTERS INTERNAL DYNAMICS

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

The measure of regular and chaotic component in dynamics of van-der-Waals clusters has been obtained by Monte Carlo method at different values of total energy and angular momentum. The nonmonotonic dependence of the volume of chaotic component on the angular momentum has been determined. The reason of transition to the chaotic regime has been revealed