

## Переход от регулярной к хаотической динамике в слабосвязанных вращающихся кластерах

А. А. Рыбаков<sup>1,а</sup>, Е. Д. Белега<sup>1</sup>, Д. Н. Трубников<sup>1</sup>, А. И. Чуличков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
химический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
физический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2

E-mail: <sup>а</sup>rybakovy@mail.ru

Получено 17 апреля 2008 г.

В работе методом Монте-Карло определены доли регулярной и хаотической компонент в динамике трехатомных ван-дер-ваальсовых кластеров при различных значениях полной энергии и углового момента. Используя метод эффективных мод, в работе объяснены немонотонность зависимости объема хаотической компоненты от величины углового момента и причины перехода от регулярного к хаотическому режиму движения.

Ключевые слова: хаотическая динамика, метод Монте-Карло, ван-дер-ваальсовы кластеры

### Transition from regular to chaotic dynamics for weakly bound rotating clusters

A. A. Rybakov<sup>1</sup>, E. D. Belega<sup>1</sup>, D. N. Trubnikov<sup>1</sup>, A. I. Chulichkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Moscow State University, Chemical Faculty, MSU, 1, building 3, GSP-1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia

<sup>2</sup>Moscow State University, Physical Faculty, MSU, 1, building 2, GSP-1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia

**Abstract.** — 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 the total energy and the 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.

Key words: chaotic dynamics, Monte Carlo method, van der Waals clusters

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 13–20 (Russian).

## 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 вращающихся кластерах заметно осложнен по следующим причинам. 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» (когда 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 перераспределения энергии между различными типами коллективных движений атомов в кластере. Целью данной работы является расчет зависимости объема хаотической компоненты фазового пространства от величины суммарного углового момента в слабосвязанных атомных кластерах и ее объяснение.

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  $k$ -й из эффективных мод в мгновенную кинетическую энергию системы рассчитывается следующим образом:

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

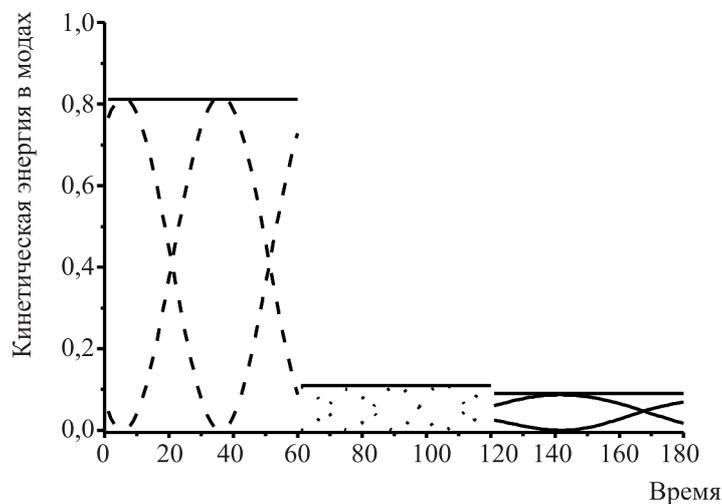
Мгновенная кинетическая энергия, приходящаяся на его вращение, определяется из предположения, что в каждый момент времени кластер представляет собой твердое тело [5]. Тогда вклад каждой из мод в мгновенную вращательную энергию можно определить следующим образом:

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

а мгновенная колебательная энергия, содержащаяся в  $k$ -й 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. Представленные на рис. 1 зависимости кинетической энергии в модах от времени позволяют отметить, что, во-первых, суммарная величина кинетической энергии каждой из пар мод постоянна, и, во-вторых, между модами каждой из пар мод происходит периодический обмен кинетической энергией с зависимостью от времени, описываемой гармонической функцией. Соответствие между вращательной степенью свободы и парой связанных мод сохраняется и для нежесткого вращения.



**Рис. 1.** Зависимость доли кинетической энергии в модах от времени для частного случая свободного вращения жесткого ротатора, имеющего три независимых оси вращения. Прерывистой линией обозначена доля кинетической энергии в первой и второй модах, пунктирной линией — во второй и третьей, сплошной линией — в четвертой и пятой. Время указано в секундах

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

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

где  $a_k$  — доля вращательной энергии, содержащаяся в  $k$ -й моде, усредненная по времени. Эффективные числа вращательных мод могут принимать значения от двух (что соответствует наличию одной пары мод и вращению, близкому к вращению жесткого ротатора с одной осью вращения) до шести.

Величины, подобные эффективным числам мод, применялись в квантовой механике. Так, при разложении волновой функции системы по базису волновых функций ее стационарных состояний в качестве характеристики степени равномерного распределения между различными базисными функциями использовались отношение участия  $P_n = \sum_m |a_{nm}|^4$ , энтропия  $S_n = -\sum_m |a_{nm}|^2 \cdot \ln |a_{nm}|^2$

и эффективное число состояний  $n^* = P_n^{-1}$  или  $n^* = \exp(S_n)$  [5, 6]. В большом числе теоретических исследований показано [5], что для более хаотичной системы степень равномерного распределения будет выше.

## Модель

Применим метод эффективных мод для анализа внутренней динамики вращающегося 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,  $U(r_{ij})$  — потенциал Леннарда–Джонса:

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

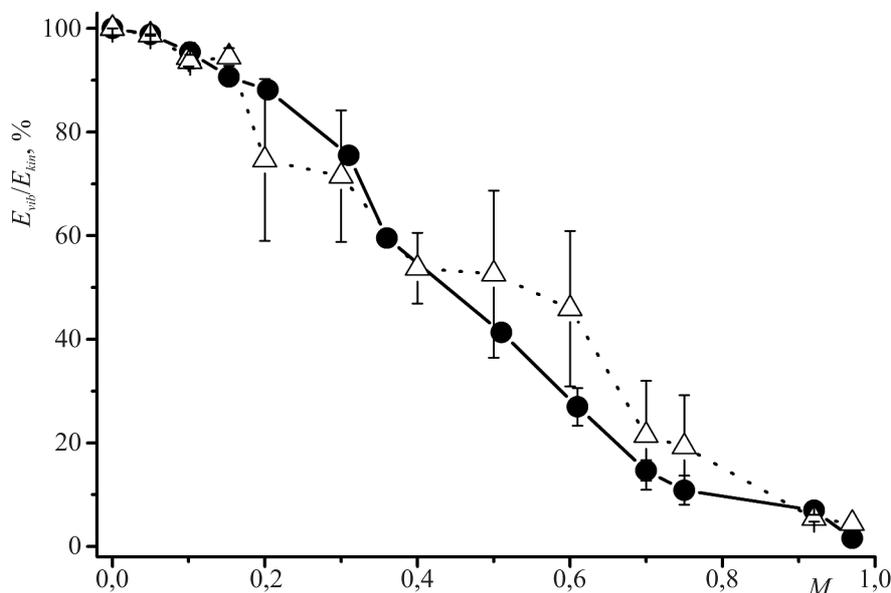
где  $U_0$  — глубина потенциальной ямы и  $\alpha$  — характерная ширина, соответствующая нулю потенциала. В работе используется естественная система единиц, в которой масштабами служат  $m$ ,  $U_0$  и  $\alpha$ . В ней энергия основного состояния  $E_0 = -3$ . Угловой момент  $M$  системы нормируется на максимальный ( $M_{\max}$ ) для данной энергии и, следовательно, 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 [7]. Время расчета траектории составляло 2500 единиц времени (4.85 нс). Принадлежность траектории регулярной или хаотической компонентам определялась по значению максимального показателя Ляпунова, рассчитанного стандартным способом [8]. Доля регулярных и хаотических траекторий для каждого значения углового момента вычислялась по ансамблю из 10 000 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 [9, 10]. В то же время для трехатомного кластера аргона нами было обнаружено [7], 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. 2). Это позволяет утверждать, что в рассматриваемых системах концентрация кинетической энергии в колебательных степенях свободы не является необходимым и достаточным условием наступления хаотического режима. Вопрос об источнике хаоса в динамике слабосвязанных атомных кластеров остается открытым.

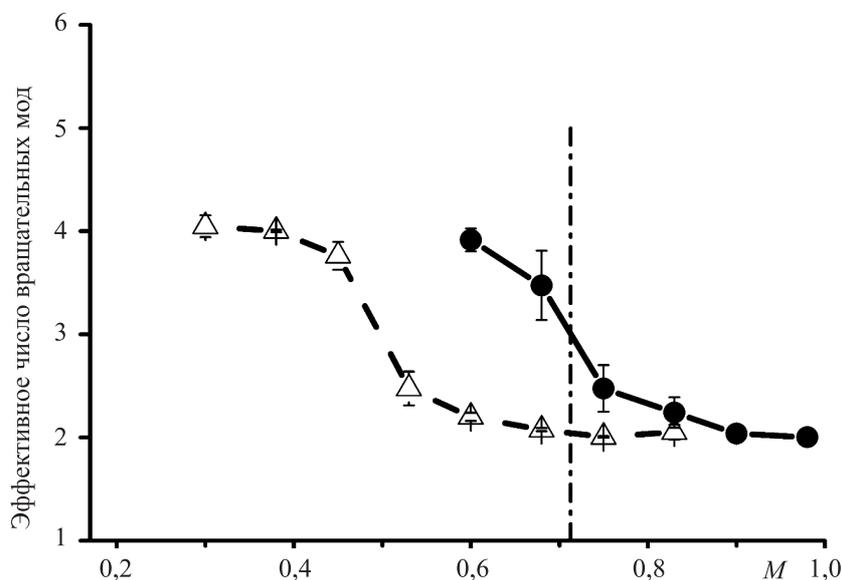


**Рис. 2.** Зависимость доли колебательной энергии в кинетической от величины углового момента  $M$  при  $E = -1.5$ . Сплошная линия и символ «●» — относятся к регулярной компоненте, прерывистая и символ «△» — к хаотической

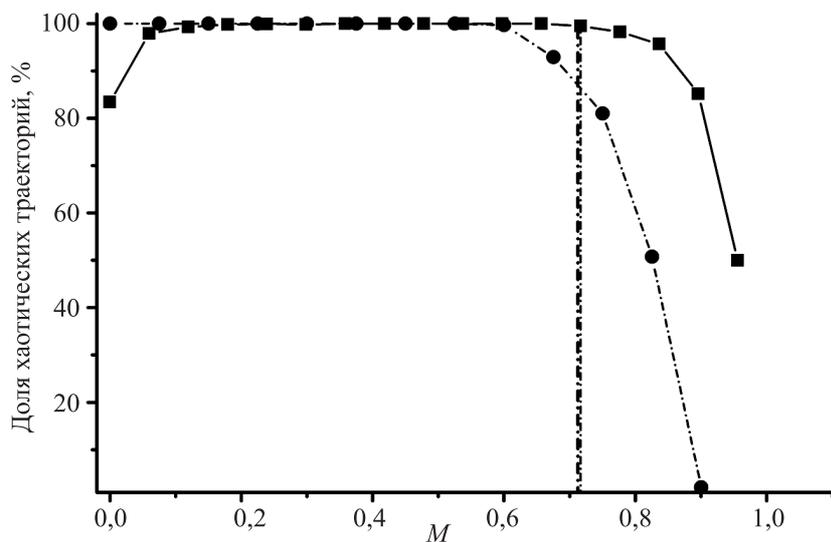
На рис. 3 приведена зависимость эффективного числа вращательных мод  $n_{eff}^{rot}$  от величины углового момента при полной энергии  $E = -2.3$ , передающая распределение вращательной энергии по модам. В интервале значений углового момента от 0.2 до 0.4 для хаотического движения  $n_{eff}^{rot}$  близко к четырем, что 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. Такое изменение типа вращения системы в общем можно объяснить следующим образом. При энергии  $E = -2.3$  вращение кластера в равнобедренной остроугольной конфигурации вокруг оси  $C_{2v}$  возможно только при  $M < M_{max}^{C_{2v}} = 0.71$  (штрихпунктирная линия на рис. 3) [11]. Следовательно, при приближении величины углового момента к  $M_{max}^{C_{2v}}$  уменьшается вероятность вращения кластера, вызывающего переворот плоскости, образуемой его частицами (когда ось вращения лежит в этой плоскости). Таким образом, уменьшение эффективного числа вращательных мод может быть интерпретировано как исчезновение одной из двух стационарных осей вращения.

Связь между уменьшением объема хаотической компоненты и изменением числа осей вращения зафиксирована и при других значениях полной энергии системы. На рис. 5 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 и линейная конфигурация кластера. При значениях углового момента  $M < 0.49$  обнаруженная регулярная компонента, в отличие от хаотической, связана с движением атомов 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 и движение атомов в кластере происходит только в треугольной конфигурации. Это приводит к уменьшению барьера между регулярным и хаотическим движением и исчезновению регулярной компоненты.

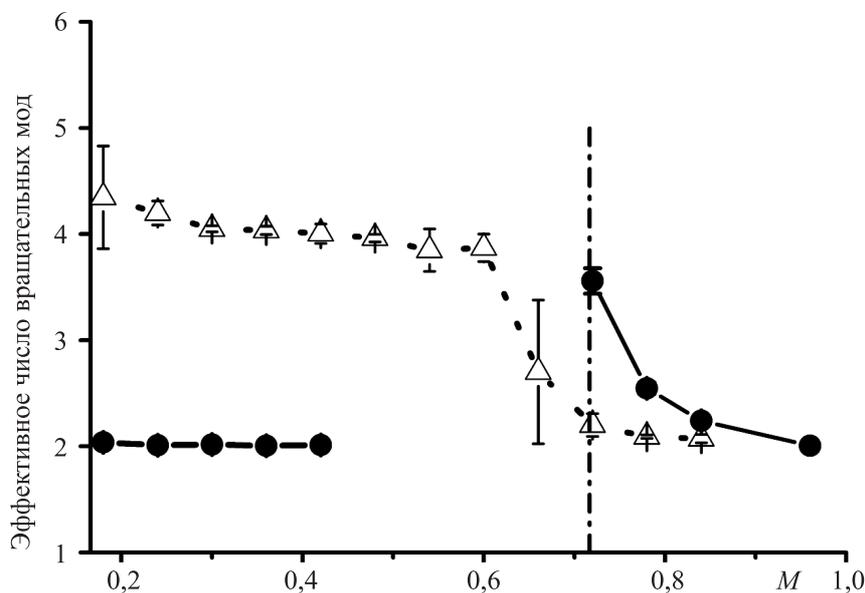


**Рис. 3.** Зависимость эффективного числа вращательных мод от величины углового момента для регулярной («●» и сплошная линия) и хаотической («Δ» и прерывистая линия) компонент при  $E = -2.3$ . Критическое значение углового момента  $M_{max}^{C_{2v}} = 0.71$  для вращения кластера в равнобедренной остроугольной конфигурации вокруг оси  $C_{2v}$  отмечено вертикальной штрихпунктирной линией



**Рис. 4.** Зависимость доли хаотических траекторий от величины углового момента. Сплошная линия и символы «■» соответствуют энергии  $E = -1.9$ , прерывистая линия и символы «●» — 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  $C_{2v}$  отмечены вертикальными линиями

При дальнейшем повышении углового момента степень хаоса в хаотической компоненте также постепенно понижается, что отражает потерю 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 появляется регулярное движение в треугольной конфигурации, 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 различием 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 начинает увеличиваться объем регулярной компоненты (рис. 4), зависит от энергии (например, для энергии  $E = -2.3$  оно существенно отличается от значения  $M_{max}^{C_{2v}} = 0.71$ ).



**Рис. 5.** 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 равносторонней 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, включая нежесткое вращение. 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 вращения, 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.* 1988. Vol. 89, № 3. P. 1681–1694.
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). P. 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, № 12. С. 1909.
5. *Елютин П. В.* Проблема квантового хаоса // *УФН.* 1988. Т. 42, № 7. С. 397–442.
6. *Braier P. A., Berry R. S.* Model Systems and Approximate Constants of Motion // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 3506–3512.
7. *Rybakov A. A., Belega E. D. and Trubnikov D. N.* Description of nonrigid rotation in small atomic clusters // *Eur. Phys. J. D.* 2007. Vol. 41. P. 297.
8. *Benettin G., Galgani L., Strelcyn J. M.* Kolmogorov entropy and numerical experiments // *Phys. Rev. A.* 1976. Vol. 14, № 6. P. 2338–2345.
9. *Yurtsever E. and Elmaci N.* Chaotic behavior of triatomic clusters // *Phys. Rev. A.* 1997. Vol. 55. P. 538.
10. *Yurtsever E.* Angular-momentum-driven chaos in small clusters // *Phys. Rev. A.* 1998. Vol. 58. P. 377.
11. *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.