

УДК 519.6

МЕТОД ЭФФЕКТИВНЫХ МОД ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ СЛАБОСВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

© 2020 г. Е. Д. Белега^{1,*}, Д. Н. Трубников¹, А. И. Чуличков¹

Представлено академиком РАН Б.Н. Четверушкиным 24.03.2020 г.

Поступило 12.05.2020 г.

После доработки 26.07.2020 г.

Принято к публикации 27.07.2020 г.

Предложен подход для оценки числа мод коллективного движения частиц в слабосвязанной молекулярной системе, основанный на методе главных компонент. На примере кластера молекул воды (H₂O)₈ показаны существенные различия оценок числа эффективных и нормальных мод и установлены энергетические и временные пороговые критерии применимости метода нормальных мод.

Ключевые слова: микроканонический ансамбль, молекулярные кластеры, кластеры молекул воды, метод главных компонент, эффективные моды, термодинамика, конечномерные системы

DOI: 10.31857/S268674002005003X

Описание термодинамических свойств конечномерных систем, таких как атомные и молекулярные кластеры, является фундаментальной проблемой. Применение подхода классической термодинамики к конечномерным системам в теории кластеров выявило особенности их термодинамических свойств [1]. При этом широко используются методы описания термодинамических свойств кластера, исходя из вероятностей его микроканонических состояний, связанных с координатами и импульсами всех частиц системы [2]. В частности, для невращающихся изолированных кластеров в теории кластеров принято определять температуру (параметр, используемый при описании фазовых переходов в конечномерных системах) как долю средней по траектории кинетической энергии, приходящуюся на одну колебательную степень свободы [3]. Однако слабосвязанные молекулярные кластеры, такие как кластеры молекул воды, описываются моделью с неквадратичным потенциалом взаимодействия, что приводит к нелинейным уравнениям движения, и число колебательных степеней свободы в таких системах должно изменяться в зависимости от энергии возбуждения [4]. В результате подход нормальных мод может быть существенно ограничен областью низких энергий системы. Цель работы — построение математической модели описания динамики конечномерных систем

методом эффективных мод, который учитывает нелинейный вклад в динамику колебаний всех частиц, для оценки температуры слабосвязанного кластера как термодинамического параметра. Полученные численные результаты сравниваются с оценкой температуры, рассчитанной методом нормальных мод. Объектом исследования выбран октамер воды — наименьший кластер молекул воды, претерпевающий фазовые превращения [5], что должно отразиться на поведении температуры системы.

АППРОКСИМАЦИЯ ТРАЕКТОРИИ В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ МЕТОДОМ ЭФФЕКТИВНЫХ МОД И ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ

По аналогии с классической термодинамикой, температура конечномерных систем, какими являются и кластеры, оценивается по следующей формуле [3]:

$$T = \frac{2E}{k_B N_{df}}, \quad (1)$$

где E — средняя по траектории кинетическая энергия кластера, k_B — константа Больцмана, N_{df} — число внутренних степеней свободы. Для описания динамики кластера фазовую траекторию системы удобно представить как суперпозицию независимых (в некотором смысле) составляющих, каждая из которых описывает некоторое коллективное движение его атомов. Например, для системы из n частиц в приближении малых колебаний вблизи состояния равновесия фазо-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: EDBelega@gmail.com

вую траекторию можно представить в виде линейной комбинации нормальных мод. Динамика мод описывается системой независимых колебательных уравнений [6]. Каждая нормальная мода отражает коллективное колебание системы материальных точек с фиксированной частотой. В случае невращающегося кластера в системе центра масс число нормальных мод N_{nm} оценивается следующим образом: $N_{nm} = 3n - Q - 6$ (здесь n – число атомов, Q – число жестких связей в кластере). Для октамера воды с РИТ4Р потенциалом $N_{nm} = 42$ (в каждой молекуле воды зафиксированы 3 внутренние координаты: расстояния между атомами водорода и кислорода, а также угол между линиями ковалентных связей в молекуле).

При росте полной энергии системы линеаризованная модель становится слишком грубым приближением. В этом случае мы используем подход, описанный в работе [7], представляющий собой модификацию метода главных компонент и состоящий в следующем.

Пусть $\mathbf{x}(t) = (\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) \in R^{6n}$, $t \in [0, \tau]$, – фазовая траектория кластера из n частиц. Метод главных компонент позволяет представить траекторию в виде разложения $\mathbf{x}(t) = \sum_{i=1}^{6n} (\mathbf{x}(t), \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i$ по ортонормированному базису $\{\mathbf{e}_i\} \subset R^{6n}$, обладающему следующим экстремальным свойством: любая m -я частичная сумма

$$\mathbf{x}_m(t) = \sum_{i=1}^m (\mathbf{x}(t), \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \quad (2)$$

приближает траекторию $\mathbf{x}(t)$ в среднем по времени не хуже, чем m -я частичная сумма $\mathbf{x}'_m(t) = \sum_{i=1}^m (\mathbf{x}(t), \mathbf{e}'_i) \mathbf{e}'_i$ в разложении по любому другому ортонормированному базису $\{\mathbf{e}'_i\} \subset R^{6n}$. Векторы базиса $\{\mathbf{e}_i\}$ есть собственные векторы линейного оператора $X: R^{6n} \rightarrow R^{6n}$, определенного для любого $\mathbf{y} \in R^{6n}$ равенством

$$X\mathbf{y} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{x}(t)(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}) dt. \quad (3)$$

Они соответствуют собственным числам оператора X , упорядоченным по невозрастанию: $X\mathbf{e}_i = \alpha_i^2 \mathbf{e}_i$, $i = 1, \dots, 6n$, $\alpha_1^2 \geq \alpha_2^2 \geq \dots \geq \alpha_{6n}^2 \geq 0$. При этом

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left\| \sum_{i=1}^m (\mathbf{x}(t), \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \right\|^2 dt = \sum_{i=1}^m \alpha_i^2,$$

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left\| \mathbf{x}(t) - \sum_{i=1}^m (\mathbf{x}(t), \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i \right\|^2 dt = \sum_{i=m+1}^{6n} \alpha_i^2, \quad m = 1, \dots, 6n,$$

т.е. m -я частичная сумма (2) в среднем по времени приближает траекторию $\mathbf{x}(t)$ по норме с минимальной погрешностью $\sum_{i=m+1}^{6n} \alpha_i^2$, и доля среднего по времени квадрата нормы траектории $\mathbf{x}(t)$, содержащейся в m -й частичной сумме (2), максимальна и равна

$$S_{X,m} = \frac{\sum_{i=1}^m \alpha_i^2}{\sum_{i=1}^{6n} \alpha_i^2}.$$

Таким образом, траектория $\mathbf{x}(t)$, $t \in [0, \tau]$, может быть представлена в виде суммы эффективных мод $(\mathbf{x}(t), \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i$, векторы $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_{6n}$ представляют собой взаимно ортогональные в R^{6n} коллективные моды движения кластера, а зависящие от времени скалярные произведения $(\mathbf{x}(t), \mathbf{e}_i)$ – амплитуды эффективных мод. Средний квадрат i -й эффективной моды равен α_i^2 , $i = 1, \dots, 6n$, а его доля в величине среднего по времени квадрата нормы траектории $\mathbf{x}(t)$ равна $\frac{\alpha_i^2}{\sum_{i=1}^{6n} \alpha_i^2}$.

В настоящем сообщении вместо траектории $\mathbf{x}(t) \in R^{6n}$, $t \in [0, \tau]$, предлагается рассматривать функцию от фазовых координат $\mathbf{E}^{1/2}(t) \in R^{3n}$, квадрат нормы которой в каждый момент времени равен кинетической энергии кластера. Если движение молекулярного кластера происходит в трехмерном декартовом пространстве, то эта функция получена путем деления каждой координаты импульса каждой частицы на квадратный корень из ее удвоенной массы, так что ее координаты запишутся в виде $\left(\frac{p_1(t)}{\sqrt{2m_1}}, \frac{p_2(t)}{\sqrt{2m_1}}, \frac{p_3(t)}{\sqrt{2m_1}}, \frac{p_4(t)}{\sqrt{2m_2}}, \dots, \frac{p_{3n}(t)}{\sqrt{2m_n}} \right)$. Тогда, заменив в формулах (2), (3) $\mathbf{x}(t) \in R^{6n}$ на $\mathbf{E}^{1/2}(t) \in R^{3n}$, решив задачу $E\mathbf{g}_i = \lambda_i^2 \mathbf{g}_i$ на собственные значения линейного оператора $E: R^{3n} \rightarrow R^{3n}$, такого, что

$$\forall \mathbf{z} \in R^{3n} \quad E\mathbf{z} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{E}^{1/2}(t)(\mathbf{E}^{1/2}(t), \mathbf{z}) dt,$$

и найдя собственные векторы \mathbf{g}_i , соответствующие его собственным числам, упорядоченным согласно неравенствам $\lambda_1^2 \geq \lambda_2^2 \geq \dots \geq \lambda_{3n}^2 \geq 0$, получим, что траекторию $\mathbf{q}(t) \in R^{3n}$ (или $\mathbf{p}(t) \in R^{3n}$) можно разложить на ортогональные в R^{3n} составляющие (моды)

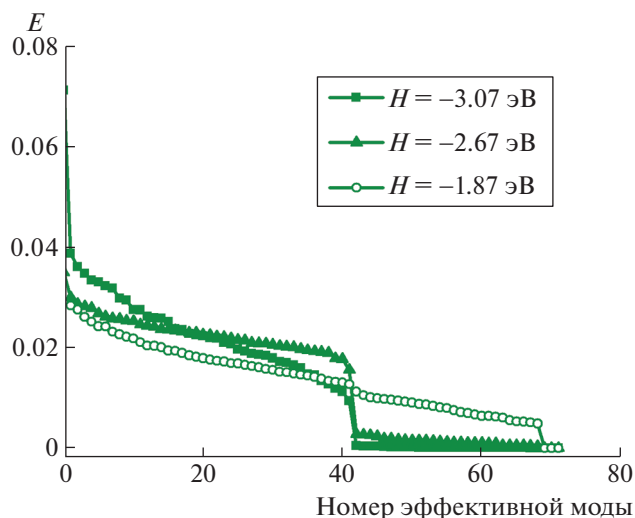


Рис. 1. Распределение средней по траектории кинетической энергии E кластера по эффективным модам в зависимости от полной энергии H .

$\mathbf{q}(t) = \sum_{i=1}^{3n} (\mathbf{q}(t), \mathbf{g}_i) \mathbf{g}_i$, $\mathbf{p}(t) = \sum_{i=1}^{3n} (\mathbf{p}(t), \mathbf{g}_i) \mathbf{g}_i$, упорядоченные по убыванию максимальной доли средней по времени кинетической энергии, соответствующей этой моде.

Траектория движения кластера как целого рассчитывалась методом молекулярной динамики с начальными условиями, полученными методом Монте-Карло [8]. Начальное состояние системы соответствовало энергии глобального минимума $H_0 = -3.17$ эВ и S_4 – конфигурации кластера. Для описания взаимодействия между молекулами воды использовался аналитический потенциал жесткого типа TIP4P [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 показано, каким образом средняя по траектории кинетическая энергия E кластера распределяется по эффективным модам коллективного движения частиц системы. Три кривые отражают зависимость этого распределения от начальной полной энергии H кластера. На рис. 1 хорошо виден процесс активации эффективных мод с ростом энергии системы. Время наблюдения за системой составляло 100 пс в каждом из трех случаев.

Имея распределение кинетической энергии кластера по эффективным модам (аналогичное рис. 1), можно получить энтропийную оценку числа эффективных мод по следующей формуле:

$$N = \exp\left(-\sum_{j=1}^{3n} \theta_j \times \ln(\theta_j)\right). \text{ Здесь } \theta_j = \frac{\langle E_j \rangle}{E} \text{ — доля}$$

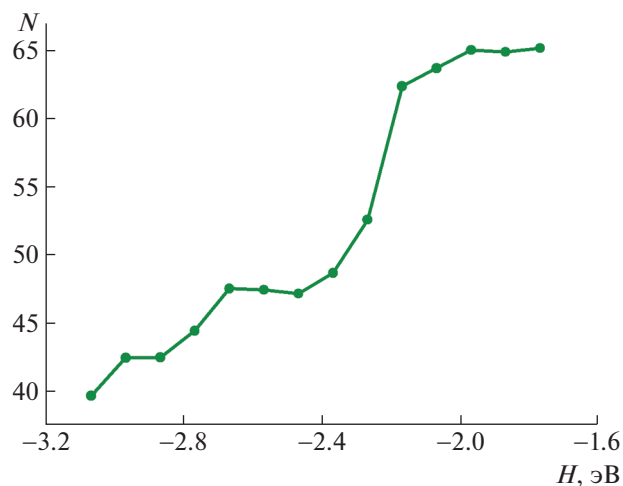


Рис. 2. Число N эффективных мод в зависимости от полной энергии H кластера.

кинетической энергии в j -й моде: $\langle E_j \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (\mathbf{E}^{1/2}(t), \mathbf{g}_j)^2 dt$, нормированная на E . Для квантовых систем асимптотика энтропии представлена в [10]. На рис. 2 показаны результаты расчета числа эффективных мод N кластера с ростом полной энергии H . Видно, что число эффективных мод не превышает число нормальных мод N_{nm} , которое для октамера воды с жестким потенциалом взаимодействия равно 42, только в области низких энергий кластера.

Резкий скачок числа эффективных мод системы в области $H \sim -2.2$ эВ приводит к падению

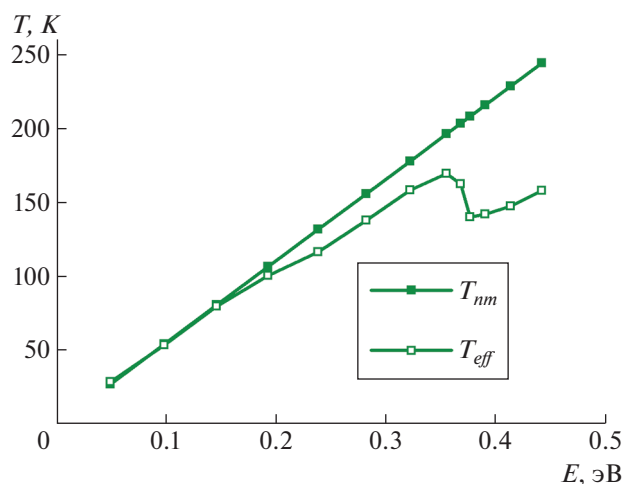


Рис. 3. Зависимость температуры от кинетической энергии системы: температура T_{nm} оценена в приближении нормальных мод, T_{eff} – методом эффективных мод.

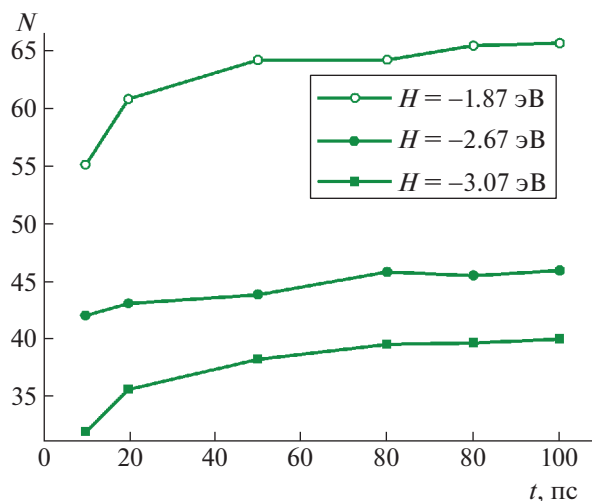


Рис. 4. Число эффективных мод (N) кластера в зависимости от времени (t) наблюдения траектории при трех значениях полной энергии (H). Число нормальных мод равно $N_{nm} = 42$.

температуры T_{eff} , рассчитанной по формуле (1) с учетом N (рис. 3). Следует заметить, что аналогичное немонотонное поведение температуры было обнаружено и для других кластеров [11], и является характерным для нелинейных конечномерных систем в области фазового перехода.

На рис. 4 представлены зависимости числа эффективных мод от времени наблюдения за траекторией при разных значениях полной энергии кластера. Так как число эффективных мод октамера воды растет со временем, в отличие от числа нормальных мод, которое остается постоянным, система может рассматриваться как линейная только для малых значений t . С течением времени нелинейность системы становится более значимой, в результате траектория покидает линейное подпространство фазовой траектории, определенное лиnearизацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные в данной работе, показывают, что

1) число эффективных мод коллективной динамики кластера в фазовом пространстве существенно зависит от полной энергии системы, в отличие от числа нормальных мод, которое остается неизменным при любой его энергии;

2) поведение температуры с ростом энергии, полученное двумя методами, позволяет оценить пороговое значение энергии кластера, ниже которого метод нормальных мод может быть использован;

3) зависимости числа эффективных мод кластера от времени наблюдения за траекторией в фазовом пространстве дают временные оценки линейной динамики системы;

4) при энергиях системы, превышающих примерно пятую часть энергии глобального минимума, динамика система не может рассматриваться в предположении малых колебаний из-за сильной ее нелинейности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берри Р.С., Смирнов Б.М. Фазовые переходы в кластерах различных типов // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. С. 147–177.
2. Gross D.H.E., Votyakov E.V. Microcanonical Thermodynamics. Phase transitions in “small” systems // European Physics Journal B. 2000. V. 15. P. 115–126.
3. Plummer P.L.M., Chen T.S. A Molecular Dynamics Study of Water Clathrates // J. Physical Chemistry. 1983. V. 87. P. 4190–4197.
4. Белега Е.Д., Трубников Д.Н., Чуличков А.И. Моделирование фазовых переходов в слабосвязанных молекулярных кластерах // ДАН. 2018. Т. 483. № 4. С. 359–362. <https://doi.org/10.31857/S086956520003265-4>
5. Tsai C.J., Jordan K.D. Monte Carlo simulation of $(\text{H}_2\text{O})_8$: Evidence for a lowenergy S4 structure and characterization of the solid \leftrightarrow liquid transition // J. Chemical Physics. 1991. V. 95. P. 3850–3853.
6. Landau L.D., Lifshitz E.M. Mechanics. V. 1 (3rd ed.). Butterworth-Heinemann. 1976. ISBN 978-0-7506-2896-9.
7. Belega E.D., Rybakov A.A., Trubnikov D.N. et al. Effective Dimension of a Phase Trajectory in the Visualization of Dynamical Systems // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2002. V. 42. № 12. P. 1817–1823.
8. Belega E.D., Tatarenko K.A., Trubnikov D.N., Cheremukhin E.A. The dynamics of water hexamer isomerization // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. P. 404–409.
9. Белега Е.Д., Трубников Д.Н. Молекулярная динамика кластеров воды и потенциалы взаимодействия // ДАН. 2019. Т. 484. № 6. С. 659–662. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846659-662>
10. Aptekarev A.I., Belega E.D. Asymptotic behaviour of the information entropy of hydrogen-like quantum systems // Russ. Math. Surv. 2018. V. 73. P. 922–924. <https://doi.org/10.1070/RM9854>
11. Schmidt M., Kusche R., Hippler T. et al. Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms // Physical Review Letters. 2001. V. 86. № 7. P. 1191–1194.

EFFECTIVE MODES METHOD TO ESTIMATE THE TEMPERATURE OF WEAKLY BOUND MOLECULAR SYSTEMS

E. D. Belega^a, D. N. Trubnikov^a, and A. I. Chulichkov^a

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS B. N. Chetverushkin

The paper proposes an approach to estimate the number of modes of collective movement of particles in weakly bound molecular systems, based on the principal component method. The example of the water molecule cluster $(\text{H}_2\text{O})_8$ shows significant differences in estimates of the number of effective and normal modes and establishes energy and time threshold criteria for the applicability of the normal modes method.

Keywords: microcanonical ensemble, molecular clusters, clusters of water molecules, principal component analysis, effective modes, thermodynamics of finite-dimensional systems