

03
Механическая модель колебательного спектра углекислого газа

© Г.Т. Алдошин, С.П. Яковлев

Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д.Ф. Устинова,
 190005 Санкт-Петербург, Россия
 e-mail: yakovlev_sp@mail.ru

(Поступило в Редакцию 23 ноября 2015 г. В окончательной редакции 10 мая 2016 г.)

Методами классической динамики исследованы нелинейные колебания молекулы CO₂. В дополнение к ранее рассмотренному ангармонизму валентного угла, позволившему объяснить резонанс Ферми, учтена физическая нелинейность силового поля („жесткость“ и „мягкость“ пружин). В приближении „дальних соседей“ (учтены взаимодействия атомов кислорода) выведены уравнения нелинейной системы дифференциальных уравнений в форме Лагранжа. Методом инвариантной нормализации получено их аналитическое решение. Численным моделированием установлено возникновение в системе странного аттрактора. Даны рекомендации по выбору начальных условий, устраняющие возможность перехода регулярных биений в хаотические.

Введение

В газообразном состоянии вещества отсутствует упорядоченность молекул и, исключая моменты столкновений, молекулы движутся независимо. Поступательные и вращательные движения молекул, а также колебательные движения атомов внутри молекул можно считать независимыми от действия других молекул. Поэтому при исследовании газообразного состояния наибольший интерес представляет поведение индивидуальных молекул.

Ньютонова механика успешно применяется в кинетической теории газов. Но принято считать, что области применимости классической механики ограничены размерами, которые не слишком малы. Однако и в диапазоне размеров порядка межатомных расстояний классические представления не полностью теряют свое значение. Понятие „материальной точки“ как объекта, обладающего инертной массой, лишенного внутренней структуры, размеры которого много меньше характер-

ного размера рассматриваемой задачи, не ограничено конкретными оценками. Поэтому тяжелые по сравнению с электронами атомные ядра во многих задачах можно рассматривать как классические материальные точки. Молекула рассматривается как динамическая система, имеющая постоянный состав, т.е. одинаковое число атомов, объединенных связями, которые моделируются невесомыми пружинами и которые могут совершать колебательные движения относительно равновесной конфигурации. Третий закон Ньютона накладывает ограничения на силы, с которыми две частицы действуют друг на друга: силы должны быть направлены по прямой, проходящей через частицы, в противоположные стороны и иметь одну и ту же величину. Закон не позволяет рассматривать электродинамические взаимодействия, кроме простого притяжения и отталкивания Кулона. Поэтому могут рассматриваться только „статические“ силы, зависящие от взаимного положения материальных точек. Таким образом, классическая механика, оставаясь в пределах механики Ньютона, Лагранжа, Гамильтона,

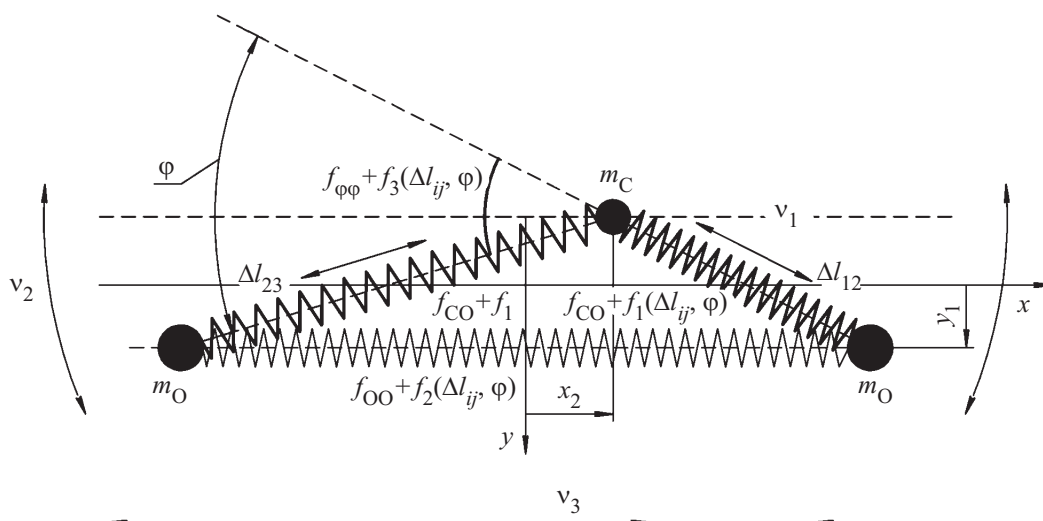


Рис. 1. Расчетная схема.

позволяет изучать и объяснять механические эффекты колебаний атомов в молекуле.

Теория малых линейных колебаний разработана достаточно детально [1,2]. В линейном приближении изучаются только самые активные линии спектра. Введение геометрической нелинейности (ангармонизма валентного угла) [3] существенно изменяет всю картину движения: возникает сильное взаимодействие между модами колебаний, сопровождающееся периодическим обменом („перекачкой“) энергией между ними и расщеплением основной частоты рамановского спектра. Это явление, открытое в 1931 г. Разетти и трактовку которого с квантово механических позиций в том же году дал Ферми [4], известно как резонанс Ферми.

Естественно ожидать новых эффектов в колебаниях молекулы, если учесть в ее механической модели дополнительные источники ангармонизма: взаимодействие атомов кислорода между собой (приближение „дальних соседей“) и физическую нелинейность силового поля CO_2 („жесткость“ либо „мягкость“ пружин) [5].

1. Постановка задачи и основные уравнения

Рассматриваются свободные колебания молекулы идеального газа. Расчетная модель колебаний и основные обозначения:

- m_{O} , m_{C} — массы атомов С, О как материальных точек;
- $\text{O}(x_1, y_1, 0)$, $\text{C}(x_2, y_2, 0)$, $\text{O}(x_3, y_3, 0)$ — текущие положения атомов;
- ν_1 — линейризованная собственная частота, соответствующая симметричной относительно центра молекулы форме колебаний, ν_2 — частота деформационных или изгибных колебаний молекулы ν_3 — частота антисимметричных или кососимметричных, валентных колебаний ν_3 аналогичны [3] (рис. 1).

В дополнение к [3] в рассматриваемой модели учтена нелинейность сил взаимодействия атома углерода с атомами кислорода, а также атомов кислорода между собой:

- f_{CO} — линейная часть жесткости невесомой пружины, моделирующей межатомную связь С–О (валентной жесткости), $f_1(\Delta l_{ij}, \varphi)$ — нелинейная составляющая жесткости (Δl_{ij} — изменения расстояний между i -м и j -м атомами, $i \neq j$; φ — изменение валентного угла OCO);
- f_{OO} — линейная часть жесткости пружины, моделирующей взаимодействие „дальних соседей“, $f_2(\Delta l_{ij}, \varphi)$ — ее нелинейная составляющая;
- $(f_{\varphi\varphi} + f_3(\Delta l_{ij}, \varphi))$ — деформационная (изгибная) жесткость; поправочные коэффициенты приняты согласно экспериментальным данным [5].

Безразмерный гамильтониан системы в нормальных координатах $\bar{\nu}_1 = (\bar{x}_3 - \bar{x}_1)/2$ (симметричная), $\bar{\nu}_2 = \bar{y}_1$

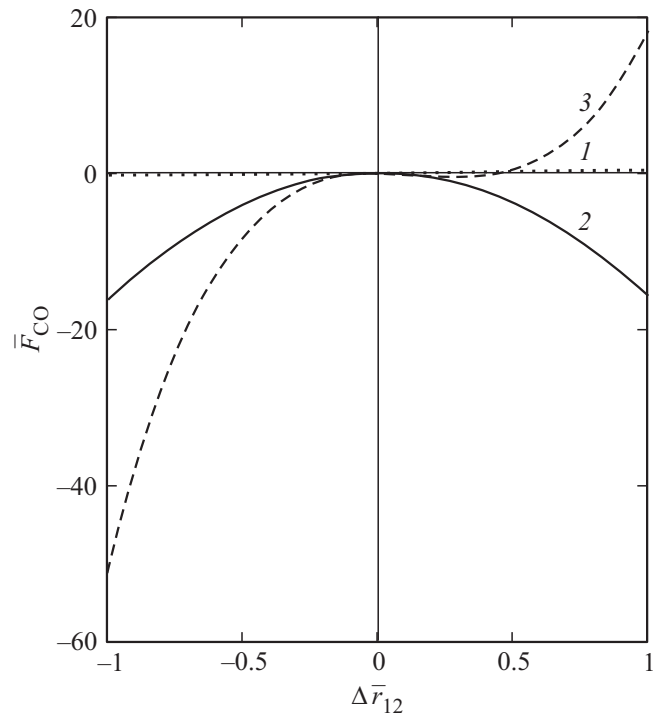


Рис. 2. Упругая характеристика межатомной связи С–О: 1 — линейное приближение (закон Гука), 2 — квадратичное приближение, 3 — кубическое приближение.

(деформационная), $\bar{\nu}_3 = (\bar{x}_1 + \bar{x}_3)/2$ (антисимметричная) ($\bar{x}_1 = (x_1 - l)/l$; $\bar{x}_3 = (x_3 + l)/l$; $\bar{y}_1 = y_1/l$: масштаб длины принят равным равновесной длине межатомной связи С–О $l = 1.16 \cdot 10^{-10}$ м) имеет вид

$$\bar{H} = \bar{T} + \bar{\Pi}, \quad (1)$$

где кинетическая энергия

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \left\{ 2\dot{\bar{\nu}}_1^2 + 2M_2\dot{\bar{\nu}}_2^2 + 2M_2\dot{\bar{\nu}}_3^2 \right\}, \quad (2)$$

потенциальная энергия

$$\begin{aligned} \bar{\Pi} = & \frac{1}{2} \left\{ \sigma^2 [K_{\text{CO}}(\Delta\bar{r}_{12}^2 + \Delta\bar{r}_{23}^2) + 2K_{\text{OO}}\Delta\bar{r}_{12}\Delta\bar{r}_{23}] \right. \\ & + \frac{1}{2M_2} K_{\varphi\varphi}\Delta\varphi^2 \left. \right\} + \frac{1}{6m_E} \left\{ l^3 [k_{rrr}(\Delta\bar{r}_{12}^3 + \Delta\bar{r}_{23}^3) \right. \\ & + 3k_{rrr'}\Delta\bar{r}_{12}\Delta\bar{r}_{23}(\Delta\bar{r}_{12} + \Delta\bar{r}_{23})] + 3lk_{r\varphi\varphi} \\ & \times (\Delta\bar{r}_{23} - \Delta\bar{r}_{12})\Delta\varphi^2 \left. \right\} + \frac{1}{24m_E} \left\{ l^4 [k_{rrrr}(\Delta\bar{r}_{12}^4 + \Delta\bar{r}_{23}^4) \right. \\ & + 4k_{rrrr'}\Delta\bar{r}_{12}\Delta\bar{r}_{23}(\Delta\bar{r}_{12}^2 + \Delta\bar{r}_{23}^2) + 6k_{rrr'r'}\Delta\bar{r}_{12}^2\Delta\bar{r}_{23}^2] \\ & + 6l^2 [k_{rr\varphi\varphi}(\Delta\bar{r}_{12}^2 + \Delta\bar{r}_{23}^2) + 2k_{rr'\varphi\varphi}\Delta\bar{r}_{12}\Delta\bar{r}_{23}] \Delta\varphi^2 \\ & \left. + k_{\varphi\varphi\varphi}\Delta\varphi^4 \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь $\Delta\bar{r}_{12} = (\bar{r}_{12} - 1)$, $\Delta\bar{r}_{23} = (\bar{r}_{23} - 1)$ — удлинения межатомных связей; $\bar{r}_{ij} = \sqrt{\bar{X}_{ij}^2 + \bar{Y}^2}$ — расстояние между i -м и j -м атомами ($\bar{X}_{12} = -\bar{\vartheta}_1 + M_2\bar{\vartheta}_3 - 1$, $\bar{X}_{23} = \bar{\vartheta}_1 + M_2\bar{\vartheta}_3 + 1$, $\bar{Y} = M_2\bar{\vartheta}_2$); $\Delta\varphi = \arctan(\bar{Y}/\bar{X}_{12}) - \arctan(\bar{Y}/\bar{X}_{23})$ — изменение валентного угла при деформационных колебаниях. В дополнение к [3] введены обозначения: k_{CO} , k_{OO} — не зависящие от удлинений слагаемые жесткостей пружин, моделирующих межатомные взаимодействия С–О и О–О соответственно; $k_{\varphi\varphi}$ — постоянная часть изгибной жесткости молекулы; $K_{CO} = k_{CO}/k_q$, $K_{OO} = k_{OO}/k_q$, $K_{\varphi\varphi} = k_{\varphi\varphi}/k_\varphi$ — отношения перечисленных величин к коэффициентам модели [3], определенным через частоты [2] согласно [4]; k_{rrr} , $k_{rrr'}$, $k_{r\varphi\varphi}$, k_{rrrr} , $k_{rrr'r'}$, $k_{rrr'\varphi}$, $k_{rr'\varphi\varphi}$, $k_{\varphi\varphi\varphi}$ — прочие коэффициенты разложения, обозначенные (за исключением „ k^ϵ и угла φ), согласно ссылающейся на [5] обзорной работе [6], и принятые, как и k_{CO} , k_{OO} , $k_{\varphi\varphi}$, по данным [5]; $m_E = k_q l^2 / \sigma^2$ — масштаб энергии. Дополнительные по сравнению с [3] слагаемые в разложении (3) потенциала, характеризующие физический ангармонизм колебаний, подчеркнуты.

Анализ характерной зависимости „сила–удлинение“ (рис. 2), показывает, что ангармонические эффекты начинают проявляться при деформациях межатомных связей более 0.2.

Так как разброс экспериментальных данных в [6] по коэффициентам слагаемых четвертой степени в (3) достаточно велик, в дальнейшем анализе (кроме хаотических колебаний) учтены только кубичные слагаемые потенциала. Заметим также, что взаимодействие „дальних соседей“ О–О, основная часть которого учитывается коэффициентом $K_{OO} = k_{OO}/k_q = 7.3 \cdot 10^{-2}$, достаточно слабое.

Анализ численного решения уравнений движения в форме уравнений Лагранжа второго рода (уравнения с точностью до квадратов деформаций имеют вид

$$\begin{aligned} \ddot{\vartheta}_1 + \frac{\sigma^2}{2} [-K_{CO}\bar{\xi}_{123,1}^- + K_{OO}\bar{\xi}_{231,1}^-] + \frac{\bar{Y}\bar{r}_{D123,2}^+\Delta\varphi}{4M_2} + \frac{\sigma^2}{4} \{-K_{rrr}\bar{\xi}_{123,2}^- + K_{rrr'}\bar{R}^- + K_{r\varphi\varphi}\bar{\Phi}^+\} = 0, \\ \ddot{\vartheta}_2 + \frac{\sigma^2}{2} (K_{CO}\bar{D}_{r123,1}^+ + K_{OO}\bar{D}_{r231,1}^+)\bar{Y} + \frac{\bar{X}_{r123,2}^-\Delta\varphi}{4M_2} + \frac{\sigma^2}{4} \{K_{rrr}\bar{D}_{r123,2}^+\bar{Y} + K_{rrr'}\bar{R}\bar{Y} + K_{r\varphi\varphi}\bar{\Phi}\bar{Y}\} = 0, \\ \ddot{\vartheta}_3 + \frac{\sigma^2}{2} [K_{CO}\bar{\xi}_{123,1}^+ + K_{OO}\bar{\xi}_{231,1}^+] - \frac{\bar{Y}\bar{r}_{D123,2}^-\Delta\varphi}{4M_2} + \frac{\sigma^2}{4} \{K_{rrr}\bar{\xi}_{123,2}^+ + K_{rrr'}\bar{R}^+ - K_{r\varphi\varphi}\bar{\Phi}^-\} = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_{123,p}^\pm &= \bar{X}_{r,12}\Delta\bar{r}_{12}^p \pm \bar{X}_{r,23}\Delta\bar{r}_{23}^p, \\ \bar{R}^\pm &= \bar{X}_{r,23}\Delta\bar{r}_{12}^2 \pm 2\bar{X}_{r,12,1}^\pm\Delta\bar{r}_{12}\Delta\bar{r}_{23} \pm \bar{X}_{r,12}\Delta\bar{r}_{23}^2, \end{aligned}$$

$$\bar{R}\bar{Y} = \Delta\bar{r}_{12}^2/\bar{r}_{23} + 2\bar{r}_{D123,1}^+\Delta\bar{r}_{12}\Delta\bar{r}_{23} + \Delta\bar{r}_{23}^2/\bar{r}_{12},$$

$$\bar{\Phi}^\pm = \bar{X}_{r123,1}^\pm\Delta\varphi^2 + 2\bar{Y}\bar{r}_{D123,2}^\pm(\Delta\bar{r}_{23} - \Delta\bar{r}_{12})\Delta\varphi,$$

$$\bar{\Phi}\bar{Y} = 2\bar{X}_{r123,2}^-(\Delta\bar{r}_{23} - \Delta\bar{r}_{12})\Delta\varphi - \bar{Y}\bar{r}_{D123,1}\Delta\varphi^2,$$

$$\bar{\xi}_{231,p}^\pm = \bar{X}_{r,23}\Delta\bar{r}_{12}^p \pm \bar{X}_{r,12}\Delta\bar{r}_{23}^p,$$

$$\bar{X}_{r,ij} = \bar{X}_{ij}/\bar{r}_{ij},$$

$$\bar{r}_{D123,p}^+ = 1/\bar{r}_{12}^p \pm 1/\bar{r}_{23}^p,$$

$$\bar{X}_{r123,1}^\pm = \bar{X}_{12}/\bar{r}_{12}^p \pm \bar{X}_{23}/\bar{r}_{23}^p,$$

$$\bar{D}_{r123,p}^\pm = \Delta\bar{r}_{12}^p/\Delta\bar{r}_{12} \pm \Delta\bar{r}_{23}^p/\bar{r}_{23},$$

$$\bar{D}_{r231,p}^\pm = \Delta\bar{r}_{12}^p/\bar{r}_{23} \pm \Delta\bar{r}_{23}^p/\bar{r}_{12},$$

$$K_{rrr} = k_{rrr}/(k_q l),$$

$$K_{rrr'} = k_{rrr'}/(k_q l),$$

$$K_{r\varphi\varphi} = k_{r\varphi\varphi}/(k_q l), \quad p \in Z \text{ (рис. 3),}$$

позволяет сделать следующие выводы:

- 1) физическая нелинейность практически ничего не приносит не только в качественную, но и в количественную составляющую картины явления, так что ее учет может быть целесообразным только при уточнении интенсивностей слабых линий как гармоник решения (что будет показано ниже в разд. 3);
- 2) при малых колебаниях и начальных условиях, соответствующих наивысшей интенсивности обмена энергией между степенями свободы, антисимметричные $\vartheta_3(t)$ колебания не возбуждаются симметричными $\vartheta_1(t)$ и деформационными $\vartheta_2(t)$. Следовательно, приняв в нашем случае $\{\bar{\vartheta}_{20} \ll \bar{\vartheta}_{10}, \bar{\vartheta}_{10} \ll 1\}$; $\bar{\vartheta}_{30} = 0$, $\bar{\vartheta}'_{30} = 0$, мы при поиске приближенного аналитического решения исключаем из рассмотрения антисимметричное колебание.

Для более детального анализа рассмотрим зависимость максимального абсолютного значения отклонения

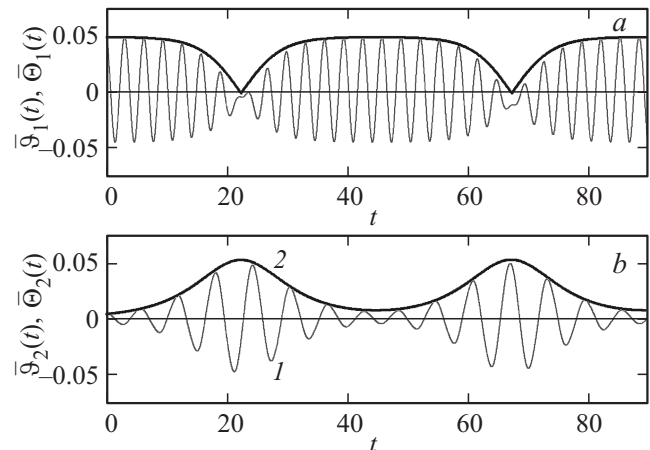


Рис. 3. Сопоставление численного (кривые 1) и аналитического в первом приближении (кривые 2 — огибающие (7)) решения уравнений (4).

по антисимметричной координате $\max(|\bar{v}_3|)$ от \bar{v}_{10} . Расщепление линий спектра наиболее интенсивно проявляется в асимптотическом случае, поэтому решение проведем при начальных условиях $\bar{v}_{20} \ll \bar{v}_{10}$, $\bar{v}_{30} = 0$, варьируя величину \bar{v}_{10} и оставляя неизменным ее отношение к \bar{v}_{20} , равное 10. Результаты анализа, представленные на рис. 4, показывают наличие критической величины $(\bar{v}_{10})_{cr} \approx 0.25$, после которой влияние \bar{v}_3 на резонанс Ферми становится существенным.

Можно показать, что антисимметричное возмущение воздействует на симметричное и изгибное (деформационное) движения молекулы аналогичным образом. На рис. 5, *a* представлены кривые, позволяющие проанализировать устойчивость симметричных и деформационных колебаний молекулы к антисимметричному начальному отклонению \bar{v}_{30} ; все начальные импульсы приняты нулевыми. Критическая величина \bar{v}_{30} явно коррелирует с $(\bar{v}_{10})_{cr}$ на рис. 4: их отношение приблизительно соответствует отношению $\bar{v}_{20}/\bar{v}_{10}$, принятому на предыдущем этапе моделирования, результаты которого представлены на рис. 4. Когда амплитуды колебаний по координате \bar{v}_{30} малы, обмен энергией между симметричной и антисимметричной формами проявляется слабо (рис. 5, *b*, для сравнения на рис. 4, *b* приводится огибающая решения в первом приближении $\bar{\Theta}_3(t) = \bar{v}_{30}$, которая будет получена в следующем разделе методом нормальной формы с применением алгоритма инвариантной

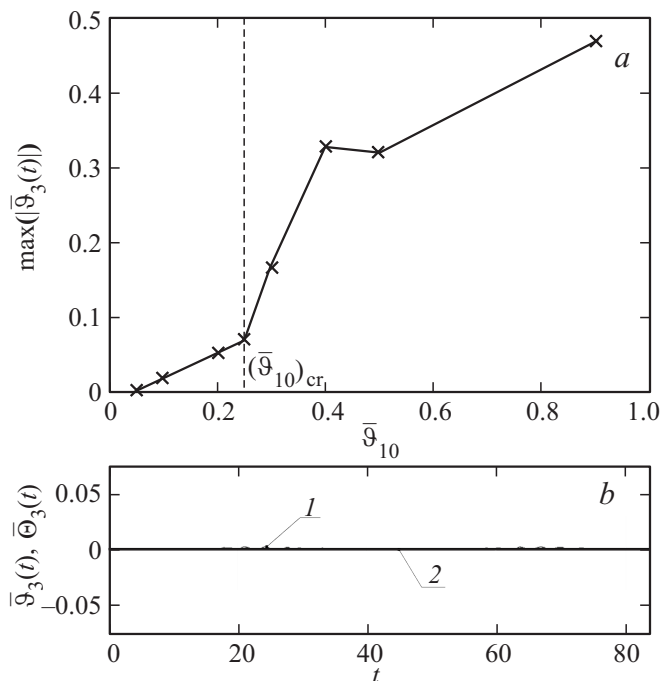


Рис. 4. Характеристики возбуждения антисимметричного колебания совокупным действием симметричного и деформационного начальных отклонений: *a* — зависимость $\max(|\bar{v}_3(t)|)$ от \bar{v}_{10} , *b* — реализация колебательного процесса (численное моделирование) в условиях рис. 3: 1 — расчетная кривая, 2 — огибающая (7).

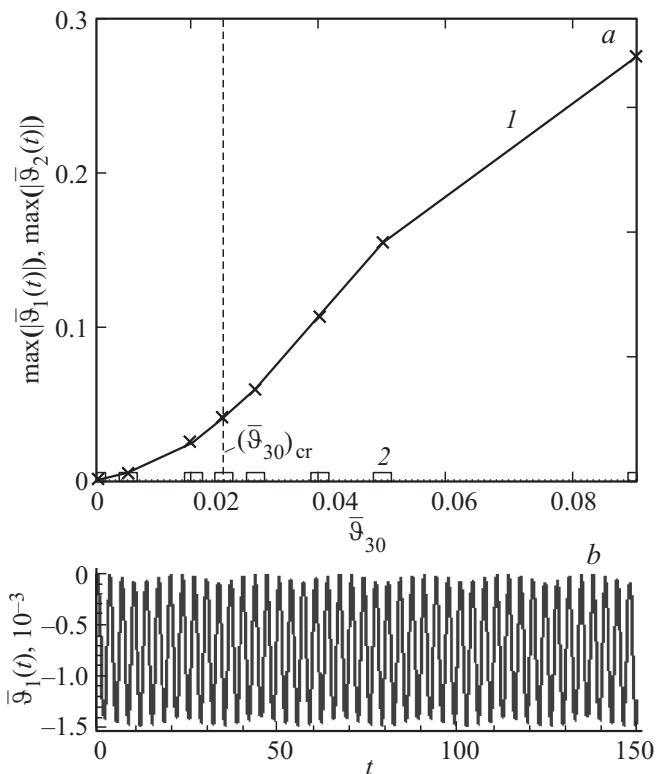


Рис. 5. Характеристики возбуждения симметричного и деформационного колебаний антисимметричным начальным отклонением: *a* — зависимости $\max(|\bar{v}_1(t)|)$ (кривая 1), $\max(|\bar{v}_2(t)|)$ (кривая 2) от \bar{v}_{30} ($\bar{v}_{10} = 0$, $\bar{v}_{20} = 0$), *b* — реализация колебательного процесса (численное моделирование) при начальных условиях $\bar{v}_{30} = 5 \cdot 10^{-3}$, $\bar{v}_{j0} = 0$, $\bar{v}_{n0} = 0$ ($j = 1, 2$, $n = 1, \dots, 3$).

нормализации [7]). При указанных начальных условиях колебания происходят вдоль оси недеформированной молекулы, так что изгибное колебание с частотой ν_2 не возбуждается. Однако в силу возможной неустойчивости деформационного колебания, даже малое начальное отклонение \bar{v}_{20} может привести к его раскату.

Э. Ферми [4] (а вслед за ним и авторы настоящей работы [3,8]) полагал, что антисимметричное колебание не влияет на взаимодействие симметричного с деформационным. Полученные результаты позволяют установить границы применимости — малые амплитуды колебаний, при которых движение носит регулярный характер.

2. Аналитическое исследование процесса обмена энергией между степенями свободы

Применим к анализу метод приведения системы уравнений к рекуррентной нормальной форме Пуанкаре–Биркгофа по алгоритму инвариантной нормализации в редакции В.Ф. Журавлева–А.Г. Петрова [7]. Нормировкой приведем гамильтониан (1) к интегрируемому

виду [3]

$$\begin{aligned} \frac{m_i^2}{m_H} &= \bar{H} = \bar{H}_2 + \bar{H}_3 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\bar{\psi}_1^2 + 4\bar{q}_1^2 \right] + \left[\bar{\psi}_2^2 + \bar{\Omega}_2^2 \bar{q}_2^2 \right] + \left[\bar{\psi}_3^2 + \bar{\Omega}_3^2 \bar{q}_3^2 \right] \right\} \\ &\quad + \tilde{k}_{111} \bar{q}_1^3 + \frac{3}{2} \bar{q}_1 \bar{q}_2^2 + \tilde{k}_{133} \bar{q}_1 \bar{q}_3^2 + \tilde{k}_{322} \bar{q}_3 \bar{q}_2^2 + \tilde{\mu} \bar{q}_1^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\tilde{t} = t/m_i$ — нормированное время, $\bar{q}_j = \bar{v}_j/m_j$, $\bar{\psi}_j = d\text{ot}\bar{q}_j = d\bar{q}_j/d\tilde{t}$ ($j=1, \dots, 3$) — нормированные координаты и скорости, $m_i = 1/\sqrt{K_{CO} + K_{OO}} = 0.990$, $m_1 = S$, $m_2 = m_3 = S/\sqrt{M_2}$, $m_H = 2S^2$ — нормировочные множители времени, координат и гамильтониана соответственно (здесь введено обозначение $S = 3M_2(K_{CO} + K_{OO})/k_{122}$), $k_{111} = (m_i^2 m_1^3 / m_H) k_{111}$, $\tilde{k}_{113} = (m_i^2 m_1 m_3^2 / m_H) k_{133}$, $\tilde{k}_{322} = (m_i^2 m_3 m_2^2 / m_H) / k_{322}$, $\tilde{\mu} = 4(K_{CO} + K_{OO})(m_i m_1^2 / m_H) \mu$, $k_{111} = \sigma^2/3(k_{rrr} + 3k_{rrr'})l/k_q < 0$, $k_{122} = \sigma^2 M_2^2 [(K_{CO} + K_{OO}) - 2/M_2 K_{\varphi\varphi} + 2/300(lk_{rrr}/k_q)] > 0$ (т.е. коэффициент $k_{r\varphi\varphi}$ разложения по параметрам физической нелинейности, несмотря на аналогию с множителем перед $\bar{q}_1 \bar{q}_2^2$ в разложении (5) по параметрам геометрической не линейности в кубичной части потенциала не влияет на характеристики процесса обмена энергией между модами),

$$k_{133} = \sigma^2 M_2^2 l (k_{rrr} - k_{rrr'}) / k_q < 0.$$

$$\begin{aligned} k_{322} &= 4\sigma^2 M_2^3 (k_{r\varphi\varphi} / k_q l) \\ &= 4\sigma^2 M_2^3 \{ k_{r\varphi\varphi} / [(2M_2 \sigma^2 / t^2) k_q l] \} \\ &= 2M_2^2 (l k_{r\varphi\varphi} / k_q) < 0. \end{aligned}$$

Действительно, с точностью до кубов деформаций в (3) пружины, моделирующие межатомные взаимодействия, „мягкие“, а физический ангармонизм мало влияет на коэффициент в резонансном слагаемом k_{122} , ответственный за период обмена энергией между модами. Нормировка времени введена для учета отклонений суммарной относительной постоянной части коэффициента жесткости связей С–О и О–О на растяжение–сжатие $(K_{CO} + K_{OO}) = 1.020$ от единицы. В формуле (1) она не вводится, чтобы показать влияние различных составляющих жесткости (k_{CO} , k_{OO} , $k_{\varphi\varphi}$) на частоты колебаний линеаризованной системы. Главные нормированные частоты будут при этом соответственно равны $\bar{\Omega}_1 = \bar{\Omega}_1/m_{\tilde{\omega}} = \bar{\Omega}_1 m_i = \sigma = 2 + \mu$, $\bar{\Omega}_1 = \bar{\Omega}_2 m_i = \sqrt{K_{\varphi\varphi}} m_i = 1.005 \cdot 990 = 0.99 \approx 1$, $\bar{\Omega}_3 = \bar{\Omega}_3 m_i = (K_{CO} - K_{OO}) \sqrt{11/3} (2 + \mu) m_i \approx 2\sqrt{11/3} \approx 4$. Расстройка частот как $(\bar{\Omega}_1/\bar{\Omega}_2 - 2)$ не вводится, чтобы не внести погрешности эксперимента [5] в значения частот $\nu_1 = 1338 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1}$ [2].

Для учета расстройки частот ν_1 и ν_2 от целочисленного соотношения 2 : 1 $\mu = \sigma - 2 = \nu_1/\nu_2 - 2$ можно, как и в [8] (кубичная часть гамильтониана \bar{H}_3

аналогична [8]; слагаемые, содержащие \bar{q}_1^3 и $\bar{q}_1 \bar{q}_3^2$, а также $\bar{q}_3 \bar{q}_2^2$ (что является новым по сравнению с [3] и [8]), не влияют на нормальную форму первого приближения), проследить аналогию с [9], что приводит к асимптотическому решению на интервале $t \in [0; nT]$ (при начальных отклонениях $\bar{v}_{10} = 0.05$, $\bar{v}_{20} = 0.1\bar{v}_{10}$ и нулевых начальных импульсах $T = 44.612$ — период обмена („перекачки“ [7,9]) энергией между симметричной и деформационной степенями свободы) в виде суммы n -солитонов

$$\begin{aligned} \bar{v}_{1a}(t) &= \bar{\Theta}_1(t) \cos 2t, \quad \bar{v}_{2a}(t) = \bar{\Theta}_2(t) \cos t, \\ \bar{v}_{3a}(t) &= \bar{\Theta}_3(t) \cos \bar{\Omega}_3 t, \end{aligned} \quad (6)$$

где огибающие

$$\begin{aligned} \bar{\Theta}_1(t) &= \bar{v}_{10} \left\{ \sum_{i=1}^n \left| \tanh \left[\tau(t) - (1 + 2(i-1)) \frac{\tau_0}{2} \right] \right| - (n-1) \right\}, \\ \bar{\Theta}_2(t) &= \frac{2}{\sqrt{M_2}} \bar{v}_{10} \sum_{i=1}^n \text{sech} \left[\tau(t) - (1 + 2(i-1)) \frac{\tau_0}{2} \right], \\ \bar{\Theta}_3(t) &= \bar{v}_{30}. \end{aligned} \quad (7)$$

Как следует из анализа основных соотношений алгоритма нормальной формы [7], первое приближение не содержит антисимметричного колебания именно из-за значительного отличия его частоты от двух других частот, между которыми возникает внутренний резонанс третьего порядка, что отмечал еще Э. Ферми [4]. Сопоставление аналитического решения (6) с численным (рис. 3) показывает хорошее их согласие (так, период бений численного решения для координаты \bar{v}_1 составляет $T_1 = 44.903$, а для \bar{v}_2 — $T_2 = 44.573$; среднearифметическое значение $T_{12m} = (T_1 + T_2)/2 = 44.738$. Физически в силу закона сохранения энергии должно выполняться равенство $T_1 = T_2 = T$. Разность $(T_1 - T_2) \ll T_1, T_2$, что косвенно указывает на высокую точность расчетов). Некоторые отличия, по всей видимости, вызваны вводом расстройки по спектроскопическим данным [2] (наличие антисимметричной координаты, взаимодействующей, согласно рис. 4, b , с симметричной и деформационной, в слагаемом $[l^3/(6m_E)] k_{rrr} (\Delta \bar{r}_{12}^3 + \Delta \bar{r}_{23}^3)$ потенциала (3), учтено (в отличие от [8] кубичная нелинейность деформирования пружин влияет на период перекачки; случай отсутствия бокового отклонения (соответствующих начальных условий) не рассматривается)). Данный вопрос требует дополнительного исследования.

3. Спектральный анализ

В условиях наиболее существенного проявления „перекачки“ энергии между степенями свободы решение определяющих уравнений, соответствующих гамильтониану (1), как численное, так и асимптотическое (6) обладает свойством периодичности, что позволяет разложить его в ряд Фурье. Наибольший вклад в эту сумму

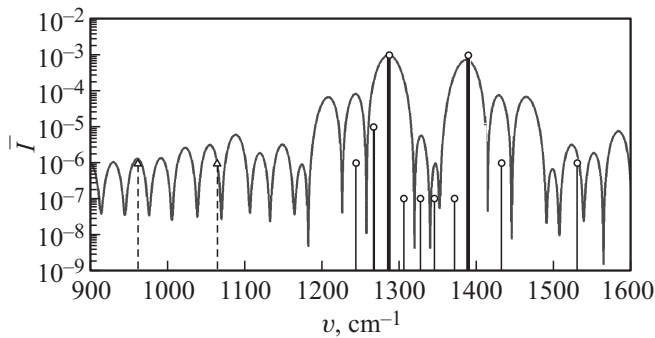


Рис. 6. Область спектра численного решения полных уравнений в окрестности частоты симметричного колебания ν_1 при начальных условиях, соответствующих рис. 3.

будут вносить гармоники с частотами, не слишком сильно отличающимися от основных.

Полученный таким образом спектр интенсивностей гармоник симметричного колебания $\bar{\nu}_1(t)$ показан на рис. 6. Будучи совмещенным с экспериментальными линиями [2] (безразмерные интенсивности последних принимались из качественных соображений: очень сильная, сильная, средняя, слабая и очень слабая линии, и показаны на рис. 6 вертикальными линиями: сплошными линиями — комбинационные, штриховые — инфракрасные. Толщина и высота линии качественно соответствуют ее безразмерной интенсивности) он позволяет идентифицировать большее число частот по сравнению с линейным [3] и квадратичным [8] приближениями для сил упругости.

4. К вопросу о нерегулярных режимах движения

Известно, что в динамических системах при наличии двух и более положений устойчивого равновесия, разделенных неустойчивыми положениями, или потенциальными барьерами, возможны хаотические режимы вынужденных колебаний, сопровождающиеся „перескоками“ между соседними положениями устойчивого равновесия [10]. Для систем со многими степенями свободы роль внешних нагрузок для выделенной нормальной координаты играют остальные, поэтому такое возможно в том числе и при условии автономности.

В соответствии с ранее высказанными замечаниями антисимметричное колебание $\bar{\nu}_3$ учитывать не будем. Оно не влияет [3,8] на параметры регулярного режима периодического обмена энергией между степенями свободы молекулы; вопрос же его воздействия на режимы хаотические требует дополнительного исследования. Тогда становится возможным построить график потенциала (3) в пространстве двух аргументов $\bar{\nu}_1$ и $\bar{\nu}_2$, рис. 7.

Из анализа графика следует, что учет добавочного (в сравнении с физически линейной моделью [3,11]) ангармонизма мало сказывается на положении седловой

точки, но влияет на величину максимума потенциала. Следовательно, воздействие новых ангармоничных членов должно проявляться в окрестности седловой точки. В частности, по этой причине при малых амплитудах колебаний (рис. 3, 4 при $\bar{\nu}_{10} \leq 0.2$, рис. 5 при $\bar{\nu}_{30} \leq 0.02$, рис. 6) не учитывались слагаемые четвертого порядка в разложении (3), точность экспериментального определения (данных [6]) которых, как уже упоминалось в разд. 1, сравнительно невысока.

Раскладывая в ряд потенциал $\bar{\Pi}_{12} = \bar{\Pi}_{12}(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$ с удержанием членов 4-го порядка, получаем

$$\begin{aligned} \bar{\Pi}_{12}(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2) = & \bar{\Omega}_1^2 \bar{\nu}_1^2 + M_2 \bar{\Omega}_2^2 \bar{\nu}_2^2 + k_{111} \bar{\nu}_1^3 + k_{122} \bar{\nu}_1 \bar{\nu}_2^2 \\ & + k_{1111} \bar{\nu}_1^4 + k_{1122} \bar{\nu}_1^2 \bar{\nu}_2^2 + k_{2222} \bar{\nu}_2^4 + o(\varepsilon^5), \end{aligned} \quad (8)$$

где $k_{1111} = (\sigma^2/12) [l^2(k_{rrrr} + 4k_{rrrr'} + 3k_{rrr'r'})/k_q] > 0$,

$$k_{1122} = 2\sigma^2 M_2^2 [(k_{rr\varphi\varphi} + k_{rr'\varphi\varphi})/k_q] - \sigma^2 M_2^2 (K_{CO} + K_{OO})$$

$$+ 3M_2 K_{\varphi\varphi} + \sigma^2 M_2^2 / 2 [l(k_{rrr} + 3k_{rrr'})/k_q] < 0,$$

$$k_{2222} = (\sigma^2/4) M_2^4 (K_{CO} + K_{OO}) - 2/3 M_2^3 K_{\varphi\varphi}$$

$$+ (2/3) \sigma^2 M_2^4 (k_{\varphi\varphi\varphi\varphi}/k_q l^2) > 0;$$

за малый параметр ε принята единица.

Таким образом, двухъямочный характер $\bar{\Pi}_{12}(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2)$ в аппроксимации (8) обусловлен только слагаемым, содержащим $\bar{\nu}_1^2 \bar{\nu}_2^2$, что при использовании необходимого условия Мельникова возникновения хаоса [12,13], требующегося в том числе для определения размеров хаотической области в фазовом пространстве, не позволяет выделить в качестве невозмущенных одностепенные парциальные

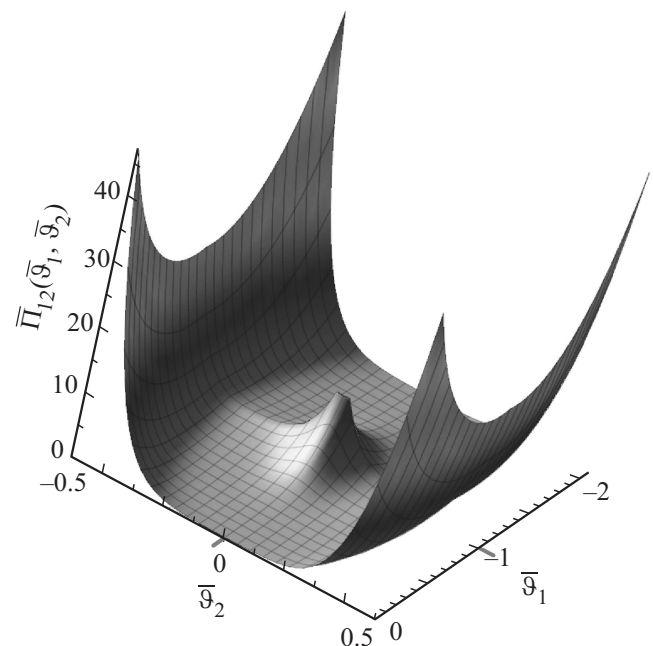


Рис. 7. Поверхность потенциала механической модели молекулы $\bar{\Pi}_{12}(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2) = \bar{\Pi}(\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \bar{\nu}_3 = 0)$.

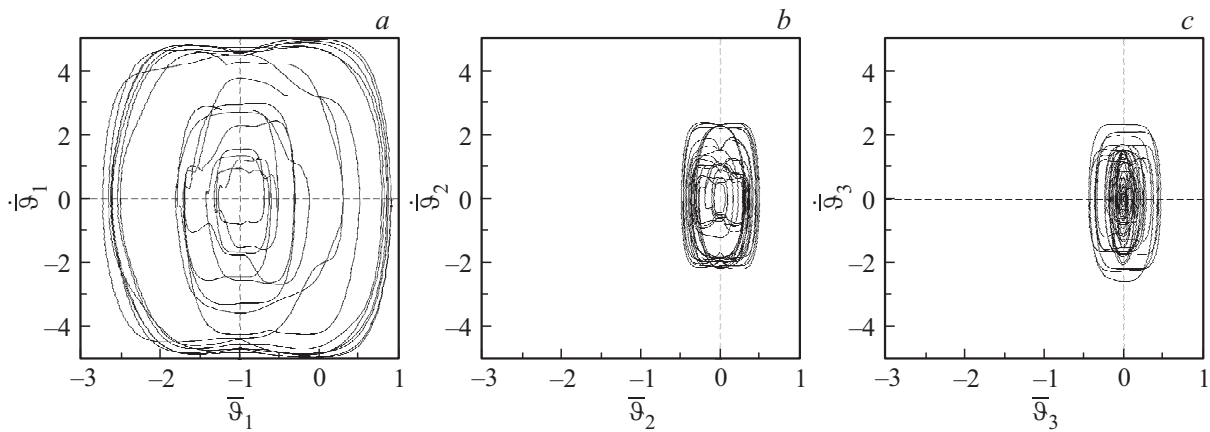


Рис. 8. Фазовые портреты (*a* — симметричного колебания $\bar{\vartheta}_1$, *b* — деформационного $\bar{\vartheta}_2$ и *c* — антисимметричного $\bar{\vartheta}_3$) при начальных условиях $\bar{\vartheta}_{10} = 0.9$, $\bar{\vartheta}_{20} = 0.09$, $\bar{\vartheta}_{30} = 0$, $\dot{\bar{\vartheta}}_{10} = 0$, $\dot{\bar{\vartheta}}_{20} = 0$, $\dot{\bar{\vartheta}}_{30} = 0$.

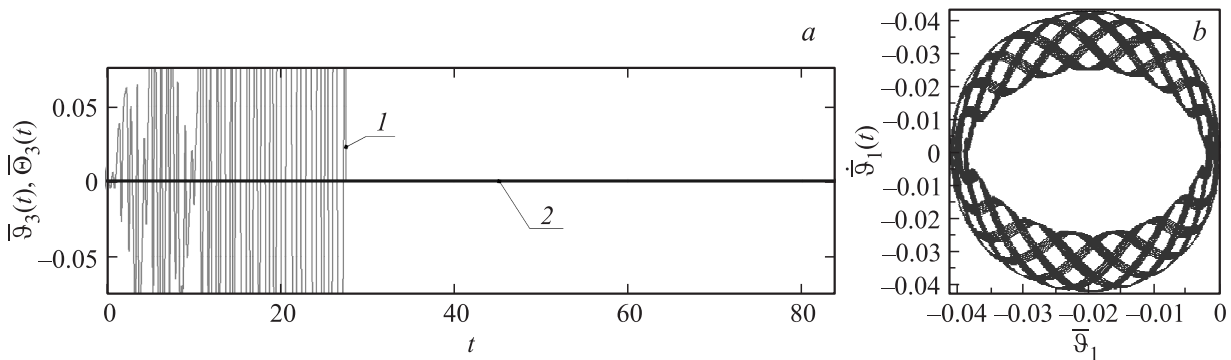


Рис. 9. Характерные реализации хаотического колебательного процесса: *a* — график $\bar{\vartheta}_3(t)$ в условиях рис. 8 (время счета до 27.630 единиц безразмерного времени), *b* — фазовый портрет ($\bar{\vartheta}_{30} = 2.5 \cdot 10^{-2}$, $\bar{\vartheta}_{j0} = 0$, $\bar{\vartheta}_{n0} = 0$ ($j = 1, 2; n = 1, \dots, 3$)).

системы. Последнего требует известное [14,15] обобщение метода Мельникова на случай автономных систем со многими степенями свободы.

Численное же моделирование позволяет обнаружить в системе стохастический аттрактор (рис. 8).

В случае соответствия начального запаса энергии потенциальной энергии в седловой точке взаимодействие симметричной и деформационной форм колебаний с антисимметричной возможно при любом отношении $\bar{\vartheta}_{30}$ к $\bar{\vartheta}_{10}$ и $\bar{\vartheta}_{20}$.

Так, антисимметричные колебания могут возбуждаться симметричными и деформационными при $\bar{\vartheta}_{10}$, большем критической величины $(\bar{\vartheta}_{10})_{cr}$, установленной в разд. 1. В качестве примера на рис. 9, *a* представлена характерная зависимость $\bar{\vartheta}_3(t)$ в условиях рис. 8 (для сопоставления с рис. 3 масштабы и диапазоны переменных оставлены прежними), когда в системе возникает странный аттрактор.

Аналогично возбуждение симметричных колебаний антисимметричными возможно при $\bar{\vartheta}_{30} > (\bar{\vartheta}_{30})_{cr}$, достаточном для попадания в окрестность седловой точки (рис. 9, *b*).

Сценарий перехода от регулярных колебаний к стохастическим является темой отдельного рассмотрения.

Заключение

В работе предложен основанный на методах классической динамики подход к исследованию нелинейных колебаний молекулы CO₂. В приближении „дальних соседей“ получены уравнения колебаний молекулы, учитывающие ангармонизм валентных колебаний и силового поля молекулы („жесткость“ и „мягкость“ пружин). Численным моделированием и аналитическим решением уравнений методом инвариантной нормализации установлено, что основной вклад в возникновение резонанса Ферми вносит ангармонизм деформационных колебаний, влияние ангармонизма силового поля и учет связи атомов O–O в молекуле позволяет идентифицировать дополнительное число частот в спектре молекулы. Численным моделированием обнаружено возникновение странного аттрактора. Даны рекомендации по выбору начальных условий возбуждения колебаний в молекуле, предотвращающих возможность перехода ее регулярных колебаний в хаотические.

Список литературы

- [1] *Волькенштейн М.В., Ельсевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М., Л.: Гостехиздат, 1949. Т. 1. 600 с.; Т. 2. 440 с.
- [2] *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИИЛ, 1949. 647 с.
- [3] *Алдошин Г.Т., Яковлев С.П.* // Изв. РАН. МТТ. 2015. № 32. С. 42–53.
- [4] *Fermi E.* // *Zs. für Physik.* 1931. N 71. P. 250–259.
- [5] *Lacy M.* // *Molec. Phys.* 1982. Vol. 45. N 2. P. 253–258.
- [6] *Attila G. Császár* // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. P. 7898–7904.
- [7] *Петров А. Г.* // Изв. РАН. МТТ. 2006. № 5. С. 18–28.
- [8] *Алдошин Г.Т., Яковлев С.П.* // XI Всерос. съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: труды съезда. Казань, 20–24 августа 2015 г. Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) федерального ун-та, 2015. 4480 с. С. 109–111.
- [9] *Петров А. Г., Шундерюк А. М.* // Изв. РАН. МТТ. 2010. № 2. С. 27–40.
- [10] *Алдошин Г.Т.* Теория линейных и нелинейных колебаний: учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 320 с.
- [11] *Алдошин Г.Т., Яковлев С.П.* // International Conference on Mechanics — Seventh Polyakhov's Reading. 2015. P. 1–4.
- [12] *Симиу Э.* Хаотические переходы в детерминированных и стохастических системах. Применение метода Мельникова в технике, физике и нейрофизиологии / Пер. с англ. под ред. А.С. Ковалевой. М.: Физматлит, 2007. 208 с.
- [13] Автореф. канд. дис. *Ледков А.С.* Исследование резонансных движений сегментально-конических тел в атмосфере. Самара, 2009. 149 с.
- [14] *Perko L.M.* // *Rocky Mountain Journal of Mathematics.* 1992. Vol. 22. N 3. P. 980–988.
- [15] *Jerrold E. Marsden and Tudor S. Ratiu.* Introduction to Mechanics and Symmetry: A Basic Exposition of Classical Mechanical Systems. Second Edition, 1998. 549 p.