

КОЛЕБАНИЕ ПРОТОНА В ТРЕХМИНИМУМНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Э.Н. Ахмадулина, студент, Е.С. Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: Elvira_3193@mail.ru

Предложена новая форма потенциальной энергии взаимодействия атомов твёрдого тела, учитывающая возможность занятия ими нескольких положений равновесия. Рассматривается колебание протона в трехминимумном потенциале. Получено точное решение нелинейного дифференциального уравнения. Полученные результаты могут быть применены к исследованию структурных переходов типа «порядок–беспорядок».

A new form of the potential energy of the interaction of atoms is suggested taking into account the possibility that they have several classes of equilibria. The oscillation of a proton in the three-minimum potential is considered. The results obtained can be applied to the study of structural transitions of the «order–disorder» type.

Ключевые слова: трёхминимумный потенциал, колебание протона, водородная связь.

Key words: three-minimum potential, proton oscillation, hydrogen bond.

Известно большое число веществ, содержащих водородные связи, которые возникают, когда атом водорода оказывается по соседству с сильно электроотрицательным атомом – кислорода, углерода, азота, фтора, хлора и др. (например, кристаллы KH_2PO_4 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ и др. [1]). При этом для широкого класса физико-химических процессов существенными являются реакции, обусловленные переносом протонов в растворах или их твёрдых фазах. Считается установленным, что переходы протона от одной молекулы к другой возможны при наличии водородной связи.

В большинстве случаев потенциальная энергия протона на водородной связи описывается кривой с двумя минимумами, отвечающими двум возможным равновесным положениям протона (например твёрдые спирты, углеводы, кристалл льда и т.д. [2,3]). Вместе с тем имеется и ряд веществ, в которых количество равновесных положений протона может быть и больше двух, например, в случае абсорбции водорода на поверхности вольфрама [4]. В настоящей работе рассматривается колебание протона в трехминимумном потенциале.

Поведение протона во внешнем поле $V(x)$ описывается дифференциальным уравнением (положим массу протона $m=1$):

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{dV(x)}{dx} \quad (1)$$

Система является консервативной, поэтому первый интеграл уравнения (1), являющийся выражением закона сохранения энергии, имеет вид

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + V(x) = E, \quad (2)$$

где E – полная энергия.

Полагаем, что трехминимумная потенциальная яма, в которой движется протон $V(x)$, является следствием суммирования двух потенциалов, созданных двумя соседними отрицательными ионами

$$V(x) = V_1(x) + V_2(x).$$

Выбирая в качестве функций $V_{1,2}(x)$ потенциал Морзе и разлагая его в ряд по

смещениям атомов из положения равновесия вплоть до членов шестого порядка, в общем случае получим выражение

$$V(x) = V_0 - \alpha x^2 + \beta x^4 - \gamma x^6.$$

Далее рассмотрим частный случай этого выражения

$$V(x) = \varepsilon x^2 (1 - x^2)^2, \quad (3)$$

где ε – параметр, разные знаки которого позволяют описывать разные физические ситуации. На рис. 1 и 2 приведены графики потенциальной энергии (3) соответственно для случая $\varepsilon < 0$ и $\varepsilon > 0$.

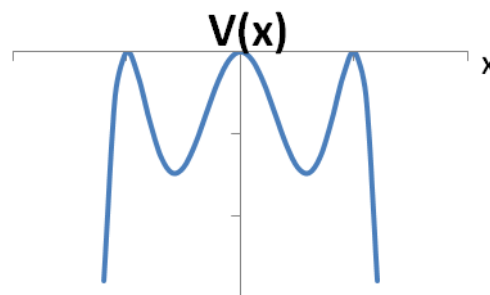


Рис. 1. Локальный потенциал, в котором движется протон ($\varepsilon = -1$).

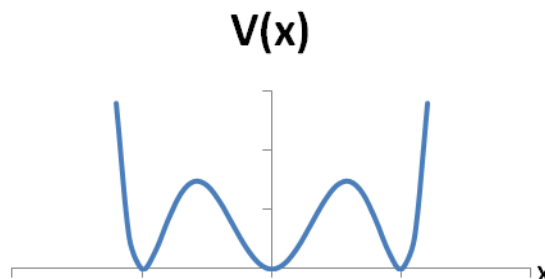


Рис. 2. Локальный потенциал, в котором движется протон ($\varepsilon = 1$).

Очевидно, что при $\varepsilon < 0$ потенциальная энергия имеет два минимума при $x = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$, и периодические колебания существуют лишь при

энергиях $-\frac{4\varepsilon}{27} \leq E \leq 0$ в потенциальной яме конечной глубины (рис. 1).

При больших энергиях $E > 0$ частица пролетает над нелинейным потенциальным горбом. Если $\varepsilon > 0$, то потенциальная энергия обладает тремя минимумами (рис. 2), и в интервале энергий $0 \leq E \leq \frac{4\varepsilon}{27}$ возможны колебания вблизи минимумов $x = 0$ и $x = \pm 1$. При энергиях $E > \frac{4\varepsilon}{27}$ колебательный характер

движения сохраняется, но теперь частица колеблется с большей амплитудой относительно начала координат $x = 0$.

Уравнение (1), учитывая выражение (3), можно представить в виде системы двух уравнений первого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = y, \quad \frac{dy}{dt} = -2\varepsilon(x - 4x^3 + 3x^5).$$

Точки, в которых $y = 0$ и $\frac{dy}{dt} = 0$ являются особыми точками на фазовой плоскости $(x, \dot{x})$. Система уравнений $y = 0$, задаёт пять особых точек: $x = 0$, $x = \pm 1/\sqrt{3}$, $x = \pm 1$. Чтобы исследовать характер особых точек, рассмотрим следующую из (2) зависимость

$$\frac{dx}{dt} = \pm \sqrt{2[E - \varepsilon x^2(1 - x^2)^2]}, \quad (4)$$

которая задаёт фазовые траектории на плоскости $(x, \dot{x})$.

С помощью соотношения (4) построим траектории на фазовой плоскости. Для случая $\varepsilon < 0$ фазовый портрет имеет вид, приведенный на рис. 3, и имеет пять основных элементов: особые точки типа центр при $x = \pm 1/\sqrt{3}$ и три седловые особые точки: $x = 0, \pm 1$, $y = 0$. Траектория, выходящая из одного седла и входящая в другое – сепаратриса – разделяет области фазовой плоскости с существенно различным характером движения. В нашем случае сепаратрисная кривая соединяет три особые точки и отделяет периодические по времени решения от аperiodических.

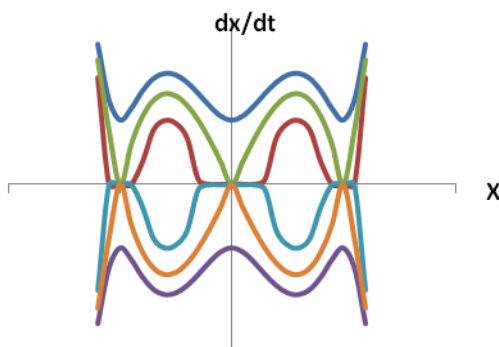


Рис. 3. Фазовый портрет ($\varepsilon = -1$).

Вид фазового портрета на рис. 3 позволяет сделать качественные выводы относительно характера колебаний нашего осциллятора. При

малых энергиях $-4\varepsilon/27 \leq E \leq 0$ колебания носят почти гармонический характер с частотой $\omega \approx \sqrt{2|\varepsilon|}$, а с ростом амплитуды частота колебаний понижается и стремится к нулю при $E \rightarrow 0$.

При $\varepsilon > 0$ фазовый портрет изменяется (рис. 4).

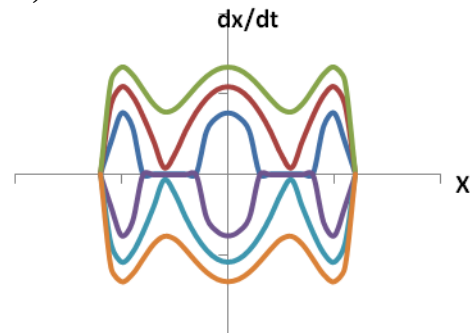


Рис. 4. Фазовый портрет ($\varepsilon = 1$).

Все фазовые траектории замкнутые, что отвечает осцилляторным движениям. Сепаратрисы имеют вид петель, начинающихся и заканчивающихся в одном и том же седле. Сепаратрисные кривые отделяют траектории, соответствующие колебаниям разного характера: малоамплитудные колебания относительно минимумов $x = 0, \pm 1$ отделены сепаратрисой от колебаний с большой амплитудой относительно начала координат.

Дальнейшее решение уравнения (4) зависит от знака ε в (3) и будет производиться раздельно.

Рассмотрим сначала случай, когда $\varepsilon < 0$ (примем $\varepsilon = -1$). Уравнение (4) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = \pm \sqrt{2[E + x^2(1 - x^2)^2]}.$$

Интегрируя это выражение, получим

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2[E + x^2(1 - x^2)^2]}} = \pm \int_{t_1}^{t_2} dt, \quad (5)$$

где $P_6(x, E) = E + x^2(1 - x^2)^2$. Пределы интегрирования x_1 и x_2 выбираются из условия $P_6(x, E) > 0$.

В результате замены переменных $x^2 = y$ можно понизить степень подкоренного выражения в левой части (5). Используя эту замену, преобразуем (5) к следующему виду:

$$\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{\sqrt{P_4(y, E)}} = \pm 2\sqrt{2}(t_2 - t_1), \quad (6)$$

где $P_4(y, E) = y^4 - 2y^3 + y^2 + Ey$. График функции $P_4(y, E)$ представлен на рис. 5.

Периодические решения существуют при отрицательных энергиях ($-4/27 \leq E \leq 0$). В этом случае уравнение $P_4(y, E) = 0$ имеет четыре действительных корня $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 = 0$. Константы $c_i (i=1,2,3)$ удовлетворяют условиям:

$$\begin{aligned} c_1 + c_2 + c_3 &= -2, \\ c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3 &= -1, \end{aligned}$$

$$c_1 c_2 c_3 = E.$$

Полином $P_4(y, E)$ будет положительным при $c_3 < y < c_2$. Интеграл в левой части (6) выражается в эллиптических функциях Якоби [5]:

$$\begin{aligned} \int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y^3 - 2y^2 + y + E)}} &= \\ &= \int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y - c_3)(c_2 - y)(c_1 - y)}} = \\ &= \frac{2F(\gamma, q)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma &= \arcsin \sqrt{\frac{c_2(y - c_3)}{y(c_2 - c_3)}} \\ q &= \sqrt{\frac{c_1(c_2 - c_3)}{c_2(c_1 - c_3)}} \end{aligned} \quad (8)$$

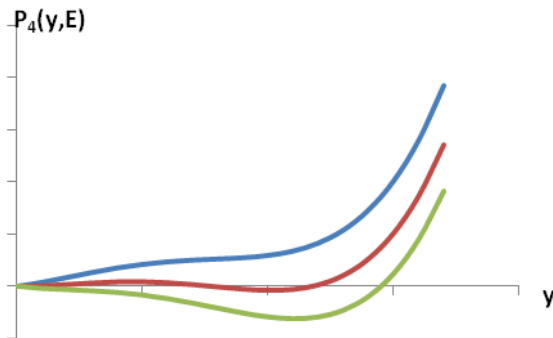


Рис. 5. Зависимость $P_4(y)$ от E при $\varepsilon = -1$.

Учитывая правую часть выражения (6), получим

$$F(\gamma, q) = \pm z, z = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}. \quad (9)$$

Выражение (9) представляет собой решение уравнения (4) в неявном виде через эллиптический интеграл первого рода. В явной форме решение записывается через функцию синус Якоби:

$$\operatorname{sn}(z, q) = \sin \gamma, \quad (10)$$

так что $y(t) = \frac{c_2 c_3}{c_2 - (c_2 - c_3) \operatorname{sn}^2(z, q)}$

Возвращаясь к первоначальной переменной ($y > 0$), получим,

$$x(t) = \pm \frac{\sqrt{c_2 c_3}}{\sqrt{c_2 - (c_2 - c_3) \operatorname{sn}^2(z, q)}} \quad (11)$$

Функция $x(t)$ является чётной функцией с периодом

$$T = \frac{2K(q)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} \quad (12)$$

где $K(q)$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

Частота колебаний протона выражается через модуль q следующим образом:

$$\omega = \frac{\pi \sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}{K(q)}. \quad (13)$$

При малых значениях модуля эллиптического синуса ($q \ll 1$) функции $\operatorname{sn}(z, q)$ и $K(q)$ могут быть разложены в степенные ряды по параметру q :

$$\begin{aligned} \operatorname{sn}(z, q) &\approx \left(1 - \frac{3}{16} q^2\right) \sin \left[z \left(1 - \frac{q^2}{4}\right)\right], \\ K(q) &\approx \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{q^2}{4}\right) \end{aligned}$$

и для смещений (11) и частоты колебаний (13) получим

$$\begin{aligned} x(t) &\approx \pm \sqrt{\frac{c_2 c_3}{c_2 \cos^2 z + c_3 \sin^2 z}}, \\ \omega &\approx 2\sqrt{c_2(c_1 - c_3)} \left(1 - \frac{q^2}{4}\right) \end{aligned} \quad (14)$$

При $q \rightarrow 1$ период колебаний (12) стремится к бесконечности ($K(q) \rightarrow \ln(4/\sqrt{1 - q^2})$), а частота (13) стремится к нулю. Синус Якоби превращается в гиперболический тангенс: $\operatorname{sn}(z, q) \rightarrow \operatorname{th} z$ и выражение (11) представляет собой сепаратрисное решение:

$$x(t) = \pm \sqrt{\frac{c_2 c_3}{c_2 - (c_2 - c_3) \operatorname{th}^2 z}} \quad (15)$$

График функции (15) имеет колоколообразную форму, при $z=0$ смещение $x = \pm \sqrt{c_3}$, а при $z \rightarrow \pm \infty$ решение $X = \pm \sqrt{c_2}$.

Полином (y, E) положителен также при $y > c_1$, при этом протон будет совершать аperiодическое движение. Интеграл в левой части выражения (6) будет равен

$$\begin{aligned} \int_{c_1}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y - c_1)(y - c_2)(y - c_3)}} &= \\ &= \frac{2}{\sqrt{(c_1 - c_2)c_2}} F(v, q), \end{aligned} \quad (16)$$

где $v = \arcsin \sqrt{\frac{c_2(y - c_1)}{c_1(y - c_2)}}$, $q = \sqrt{\frac{(c_2 - c_3)c_1}{(c_1 - c_3)c_3}}$

Учитывая (16), для смещения получим

$$x(t) = \pm \frac{cn(z, q) \sqrt{c_1 c_2}}{\sqrt{c_2 - c_1 \operatorname{sn}^2(z, q)}} \quad (17)$$

Рассмотрим случай $\varepsilon > 0$ (положим $\varepsilon = 1$). Уравнение (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2[E - x^2(1 - x^2)^2]}} &= \\ &= \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{\sqrt{P_4(y, E)}} = \pm 2\sqrt{2} (t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (18)$$

Полином имеет четыре действительных корня при $0 < E \leq \frac{4}{27}$ и будет положительным при $C_4 = 0 \leq y < C_3$.

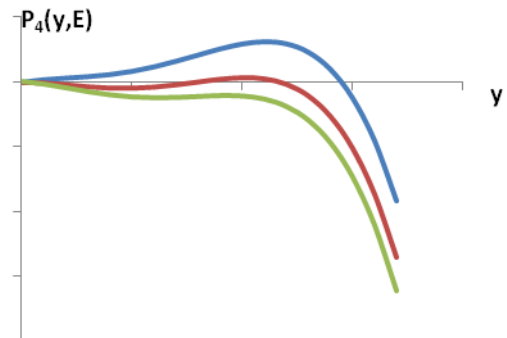


Рис. 6. Зависимость $P_4(y)$ от E при $\varepsilon = 1$.

Интеграл в левой части (18) выражается в эллиптических функциях Якоби следующим образом [5]:

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(c_2-y)(c_3-y)(c_1-y)}} = \frac{F(\beta, r)}{\sqrt{(c_1-c_3)c_2}} \quad (19)$$

где $\beta = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1-c_3)y}{(c_1-y)c_3}}$, $r = \sqrt{\frac{(c_1-c_2)c_3}{(c_1-c_3)c_2}}$.

Учитывая выражения (18), (19), для смещения получим

$$x(t) = \pm \frac{\text{sn}(z, r) \sqrt{c_1 c_3}}{\sqrt{c_1 - c_3 \text{cn}^2(z, r)}} \quad (20)$$

Функция $x(t)$ является нечётной с периодом

$$T = \frac{4K(r)}{\sqrt{c_2(c_1-c_3)}} \quad (21)$$

Частота колебаний определяется выражением

$$\omega = \frac{\pi \sqrt{c_2(c_1-c_3)}}{K(r)}. \quad (22)$$

При малых значениях параметра $r (r \ll 1)$ движение будет гармоническим

$$x(t) \approx \sqrt{c_3} \sin(\sqrt{(c_1-c_3)c_2} t)$$

При $r = 1 (c_2 = c_3)$ из выражения (20) следует сепаратрисное решение

$$x(t) = \pm \frac{\text{sh} z \sqrt{c_1 c_3}}{\sqrt{c_1 \cosh^2 z - c_3}} \quad (23)$$

Графиком функции (23) будет колокообразная кривая: при $z=0$ смещение $x=0$, а при $z \rightarrow \pm\infty$ $x = \pm\sqrt{c_3}$.

Полином $P_4(y, E)$ будет также положительным в интервале $c_2 \leq y \leq c_1$. Интеграл в левой части (18) будет иметь вид

$$\int_{c_2}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y-c_3)(y-c_2)(c_1-y)}} = \frac{2}{\sqrt{(c_1-c_3)c_2}} F(\lambda, r) = \pm 2\sqrt{2}(t-t_0) \quad (24)$$

где

$$\lambda = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1-c_3)(y-c_2)}{(c_1-c_2)(y-c_3)}}, r = \sqrt{\frac{(c_1-c_2)c_3}{(c_1-c_3)c_2}}.$$

После преобразования выражения (24) для смещения получим

$$x(t) = \pm \sqrt{\frac{c_2(c_1-c_3)-c_3(c_1-c_2)\text{sn}^2(z, r)}{(c_1-c_3)-(c_1-c_2)\text{sn}^2(z, r)}} \quad (25)$$

где $z = \sqrt{2c_2(c_1-c_3)}t$.

Функция (25) является чётной с периодом $T = \frac{2K(r)}{\sqrt{c_2(c_1-c_3)}}$.

$$\text{Частота колебаний } \omega = \frac{\pi \sqrt{c_2(c_1-c_3)}}{K(r)}.$$

При $E \geq \frac{4}{27}$ полином $P_4(y, E)$ имеет два действительных и два комплексных корня.

В этом случае ($y_1 = 0, y_2 = \alpha$):

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(\alpha-y)[(y-m_0)^2+n_0^2]}} = \pm 2\sqrt{2}(t-t_0) \quad (26)$$

Интеграл в левой части (26) выражается в эллиптических функция Якоби [5], так что

$$\frac{1}{\sqrt{pq}} F\left(2\text{arccctg} \sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{p(y-0)}}, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-(p-q)^2 + \alpha^2}{pq}}\right) = \pm 2\sqrt{2}(t-t_0) \quad (27)$$

где $a \pm ib$ – комплексный корень полинома

$$P_4(y, E), p^2 = (a - \alpha)^2 + b^2, q^2 = \alpha^2 + b^2$$

Пусть $z = 2\sqrt{2pq}(t-t_0)$, тогда $z = \pm F(y, k)$,

где

$$y = 2\text{arccctg} \sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{py}}, k = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-(p-q)^2 + \alpha^2}{pq}}$$

Для записи решения в явной форме используем функцию, обратную эллиптическому интегралу

$$n(z, k) = \sin y = \sin(2\text{arccctg} \sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{py}}) = 2 \frac{\sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{py}}}{1 + \frac{q(\alpha-y)}{py}}.$$

Отсюда

$$x(t) = \pm \sqrt{\frac{\alpha q(1 \pm \text{cn}(z, k))}{p+q \pm (q-p)\text{cn}(z, k)}} \quad (28)$$

Функция $x(t)$ в виде (28) является чётной функцией с периодом $T = \frac{8K(k)}{\sqrt{4pq}}$.

В заключение отметим, что полученные результаты могут быть использованы при изучении в твердых телах структурных переходов типа порядок – беспорядок. При низких температурах, когда тепловая энергия значительно меньше высоты потенциального барьера, в каждом узле кристаллической решетки атомы будут совершать колебания вблизи одного из минимумов своей потенциальной ямы. Если энергия связи между смещениями в соседних узлах решетки очень мала, то ангармонические колебания атомов в разных узлах практически независимы. В этом случае уравнения движения активных ионов сводятся к системе независимых уравнений рассмотренного типа.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. – М.: Наука, 1973. 275 с.
2. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи / В сб.: Водородная связь. – М.: Наука, 1964. С. 7–49.
3. Соколов Н.Д. Динамика и свойства молекулярных комплексов / В кн.: Теоретические проблемы химической физики. – М.: Наука, 1982. С. 159–175.
4. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. – М.: Мир, 1984. 407 с.
5. Градштейн М.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – М.: Физматгиз, 1971. 1108 с.