

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра физической химии
Лаборатория строения и квантовой механики молекул



Исследование бифуркаций в трехатомных гидридах методом классических траекторий.

Курсовая работа студента 411 группы
Финенко А.А.

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., с.н.с. Петров С.В.

Москва
2016

Содержание

1	Введение	2
2	Метод анализа колебательно-вращательной динамики	3
2.1	Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана	3
2.1.1	Переход в систему отсчета, связанную с центром масс	3
2.1.2	Переход в подвижную систему отсчета	4
2.1.3	Применение теоремы Донкина	7
2.2	Обобщенные уравнения Эйлера	8
2.3	Полная система динамических уравнений	9
3	Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы	10
3.1	Концепция поверхности вращательной энергии	13
3.2	Получение ПВЭ модельной системы	14
3.3	Фазовые траектории одномерной модели	16
4	Полномерная модель трехатомного гидрида	19
4.1	Фазовые траектории полномерной модели	22
	Список литературы	28
А	Теорема Донкина и угловой момент.	29
В	Формулы Фробениуса	29

1 Введение

Для подавляющего количества задач, решаемых в области теоретической молекулярной спектроскопии, в последнее время применяются методы, основанные на квантовом рассмотрении. Несмотря на значительные вычислительные мощности, доступные в наше время, существуют задачи, в которых квантовое рассмотрение не представляется возможным. При решении таких задач распространены методы молекулярной динамики. Однако существует небольшой класс задач, при решении которых методы классической механики успешно конкурируют как с квантовыми вычислениями, так и с методами молекулярной динамики. К таким задачам можно отнести моделирование столкновительных спектров слабосвязанных систем [1] или вращение молекулярных систем в условиях сильного колебательно-вращательного взаимодействия [2]. Помимо прочего, классическое рассмотрение задачи может дать лучшее понимание квантовых явлений, происходящих в рассматриваемых задачах. В рамках данной работы изучается вращение трехатомных гидридов в условиях сильного колебательно-вращательного взаимодействия.

С точки зрения исторической ретроспективы первые подходы к описанию колебательно-вращательного взаимодействия были осуществлены в рамках теории возмущений. В нулевом приближении молекулярное движение разбивается на невзаимодействующие колебательное и вращательное движения [3]. Считается, что взаимодействие этих движений в небольшой степени искажает движение молекулярной системы, что и позволяет совершать описание этого взаимодействия в рамках ТВ. Однако такой подход совершенно неприменим в случае молекул, которые совершают высокоамплитудные внутренние колебания при высоких значениях углового момента.

Для объяснения структуры вращательных мультиплетов в молекулярной спектроскопии была введена концепция поверхности вращательной энергии (ПВЭ) [4], получившая дальнейшее развитие в работах [5, 6]. ПВЭ представляет собой полную энергию молекулы как функцию направления вектора углового момента, причем угловой момент в рамках данной концепции рассматривается как чисто классическая величина. Феноменологически считается, что энергии вращательных уровней могут быть рассчитаны путем квантования траекторий вектора углового момента на ПВЭ. Однако в большей степени ПВЭ применяется для качественного описания структуры вращательных мультиплетов [6]. Характер траекторий вектора углового момента определяется количеством и характером стационарных точек ПВЭ [7, 8].

Исследование типов стационарных точек обнаружило явление, названное бифуркацией, которое заключается в перестройке ПВЭ. В рамках данного подхода была создана общая классификация возможных типов бифуркации в молекулах. Однако концепция не позволяла с достаточной точностью предсказать значение критического углового момента $J_{cr.}$, при котором происходит бифуркация.

Альтернативным подходом к описанию явления бифуркации является решение полной системы динамических уравнений, содержащих полную информацию о колебательно-вращательном движении. В работе [9] был описан подход к решению линеаризованных динамических уравнений в окрестности стационарных точек, что позволило получить более точные критические значения углового момента.

В работе [2] рассматривалась полная система динамических уравнений для модельной системы с одной деформационной степенью свободы. Решения системы представлялись в форме колебательно-вращательных траекторий. В рамках нашей работы мы систематически опишем метод получения точного классического колебательно-вращательного гамильтониана. На примере модельной системы с деформационной степенью свободы опишем подход, позволяющий

построить поверхность вращательной энергии, а также получим колебательно-вращательные траектории. Проследим за изменениями в колебательно-вращательных траекториях, происходящими при переходе от одномерной к полномерной модельной системе (содержащей две валентных и одну деформационную степени свободы).

2 Метод анализа колебательно-вращательной динамики

2.1 Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана

2.1.1 Переход в систему отсчета, связанную с центром масс

Рассмотрим систему n материальных точек. Обозначим их массы через m_i , их радиус-векторы в лабораторной системе координат через \vec{r}_i , в подвижной системе координат – через \vec{r}'_i ($i = 1 \dots n$). Разделим движение системы на движение центра масс и движение вокруг центра масс:

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{r} + \vec{r}'_1, \\ \dots \\ \vec{r}_n = \vec{r} + \vec{r}'_n, \end{cases}$$

где \vec{r} – радиус-вектор центра масс в лабораторной системе координат и \vec{r}'_i – радиус-векторы рассматриваемых точек в системе отсчёта, связанной с центром масс.

Кинетическая энергия T системы принимает вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}} + \dot{\vec{r}}'_i)^2 = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}}'_i)^2 + \dot{\vec{r}} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}'_i,$$

где $M = \sum_{i=1}^n m_i$.

Заметим, что последняя сумма является производной следующей суммы, которая равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}'_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n m_i \vec{r}'_i = 0.$$

Итак, мы перешли в систему координат, связанную с центром масс, и отделили энергию движения центра масс:

$$T = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}}'_i)^2.$$

Переход в систему отсчета, связанную с центром масс позволит в дальнейшем рассматривать лишь второе слагаемое в кинетической энергии; откинем штрихи, чтобы упростить запись.

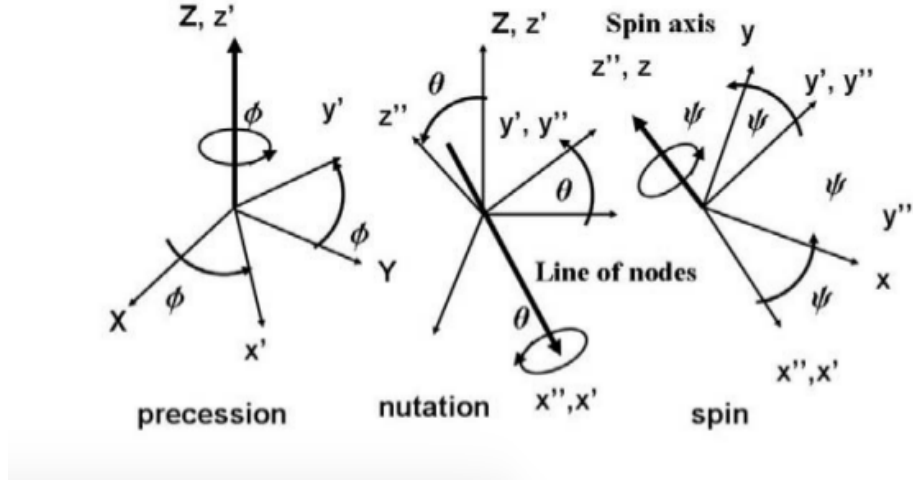


Рис. 1: Углы Эйлера

2.1.2 Переход в подвижную систему отсчета

Переход от лабораторной системы отсчета к подвижной системе может быть осуществлен при помощи трех последовательных поворотов на углы Эйлера φ , θ и ψ [10, 11].

Первый поворот происходит вокруг оси z на угол φ . Оно переводит лабораторную систему x, y, z в систему x', y', z' :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = S_{\varphi} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Угол φ называется углом прецессии.

Далее, происходит поворот вокруг оси x' на угол θ , переводящий систему x', y', z' в систему x'', y'', z'' (при этом ось x'' совпадает с осью x'):

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = S_{\theta} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Угол θ называется углом нутации.

Наконец, поворот вокруг оси z'' на угол ψ переводит систему x'', y'', z'' в систему x, y, z :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = S_{\psi} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix}$$

Угол ψ называется углом собственного вращения.

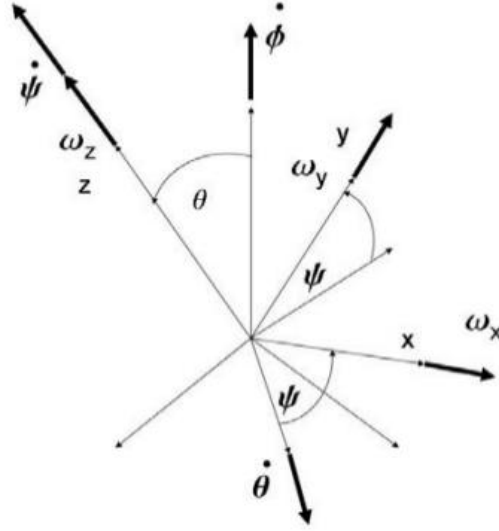


Рис. 2: Угловые скорости

Суммарное вращение представляет собой последовательное применение описанных поворотов и даётся следующим уравнением:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$S = S_\psi S_\theta S_\varphi = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \sin \psi & \cos \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\sin \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \cos \psi & -\sin \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \psi \sin \theta & -\cos \varphi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Проектируя вектор угловой скорости Ω на базис, образованный эйлеровыми угловыми скоростями $\dot{\varphi}$, $\dot{\theta}$, $\dot{\psi}$, получаем соотношение, известное как кинематическое уравнение Эйлера:

$$\begin{pmatrix} \Omega_X \\ \Omega_Y \\ \Omega_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ \sin \theta \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\varphi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{pmatrix}$$

Перейдём в подвижную систему координат при помощи ортогональной матрицы S :

$$\vec{r}_i = S \vec{R}_i, \quad i = 1 \dots n.$$

Введем матрицу A следующим образом: $A = \dot{S} S^{-1}$. Покажем, что она является кососимметрической матрицей; для этого продифференцируем единичную матрицу:

$$\frac{d}{dt} E = \frac{d}{dt} (S S^{-1}) = \dot{S} S^{-1} + S \dot{S}^{-1} = 0.$$

Заметим, что первое слагаемое и есть матрица A , а второе – транспонированная матрица A (т.к. $S^\top = S^{-1}$ в силу ортогональности). Следовательно,

$$A + A^\top = 0,$$

т.е. по определению матрица \mathbb{A} является кососимметрической.

Так как размерность пространства кососимметрических матриц равна 3, то существует естественный изоморфизм, позволяющий сопоставить каждой кососимметрической матрице единственный псевдовектор [10]:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \longleftrightarrow \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix},$$

причем для любого вектора $\vec{x} \in \mathbf{R}^3$ имеем $\mathbb{A}\vec{x} = [\vec{\omega} \times \vec{x}]$, где $\vec{\omega}$ – вектор угловой скорости в лабораторной системе координат.

Получим выражение для квадратов скоростей рассматриваемых точек в лабораторной системе координат через координаты и скорости в подвижной системе координат:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i &= \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = \dot{\mathbb{S}}\mathbb{S}^{-1}\vec{r}_i + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = \mathbb{A}\vec{r}_i + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = [\vec{\omega} \times \vec{r}_i] + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = [\mathbb{S}\vec{\Omega} \times \mathbb{S}\vec{R}_i] + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = \\ &= \mathbb{S}([\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + \dot{\vec{R}}_i), \end{aligned}$$

$$\dot{\vec{r}}_i^2 = \dot{\vec{r}}_i^\top \dot{\vec{r}}_i = \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right)^\top \mathbb{S}^\top \mathbb{S} \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right) = \dot{R}_i^2 + 2\dot{\vec{R}}_i^\top [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]^2,$$

где $\vec{\Omega}$ – вектор угловой скорости в подвижной системе координат.

Рассмотрим последнее слагаемое как смешанное произведение и применим правило Лагранжа:

$$([\vec{\Omega} \times \vec{R}_i], [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]) = \vec{\Omega}^\top [\vec{R}_i \times [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]] = \vec{\Omega}^\top \left(\vec{\Omega}(\vec{R}_i, \vec{R}_i) - \vec{R}_i(\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \right).$$

Итак, с учётом выполненных преобразований имеем:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{R}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i \left(\vec{\Omega}(\vec{R}_i, \vec{R}_i) - \vec{R}_i(\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{R}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}. \end{aligned}$$

где \mathbb{I} – матрица тензора инерции в подвижной системе координат.

Пусть исследуемая система содержит s внутренних степеней свободы. Осуществим переход от векторов в подвижной системе к внутренним координатам $q_j, j = 1 \dots s$:

$$\begin{cases} \vec{R}_1 = \vec{R}_1(q_1, \dots, q_s), \\ \dots \\ \vec{R}_n = \vec{R}_n(q_1, \dots, q_s); \\ \frac{d}{dt} \vec{R}_i = \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j. \end{cases}$$

Подставляя $\dot{\vec{R}}_i$ в выражение для кинетической энергии, получим:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \sum_{k=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{R}_i \times \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \right] + \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \right) \dot{q}_j \dot{q}_k + \vec{\Omega}^\top \sum_{j=1}^s \left(\sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{R}_i \times \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \right] \right) \dot{q}_j + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}. \end{aligned}$$

Обозначая $a_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k}$, $A_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{R}_i \times \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \right]_\alpha$ (здесь $\alpha = x, y, z$ соответствуют $j = 1, 2, 3$), представим кинетическую энергию в виде:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{q}}^\top \mathbf{a} \dot{\vec{q}} + \vec{\Omega}^\top \mathbf{A} \dot{\vec{q}} + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbf{I} \vec{\Omega},$$

где матрица \mathbf{a} состоит из элементов a_{jk} ($j, k = 1 \dots s$), матрица \mathbf{A} – из элементов A_{jk} ($j = 1 \dots 3, k = 1 \dots s$).

Несложно заметить, что матрица \mathbf{a} является симметричной: $\mathbf{a} = \mathbf{a}^\top$.

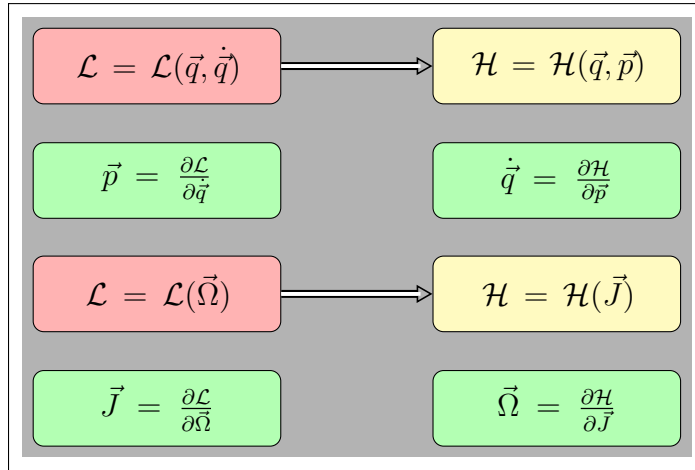
2.1.3 Применение теоремы Донкина

Перепишем выражение для кинетической энергии в матричном виде для того, чтобы перейти к гамильтоновым переменным.

$$T = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \vec{\Omega}^\top & \dot{\vec{q}}^\top \end{bmatrix} \mathbf{B} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix},$$

где \mathbf{B} – блочная матрица:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A}^\top & \mathbf{a} \end{bmatrix}$$



Используя теорему Донкина [12], несложно показать, что угловая скорость и угловой момент являются сопряженными переменными. Ключевым моментом в рассуждении, приводящем к данному заключению, является доказательство соотношения (1). Доказательству этого соотношения посвящено приложение (А).

Сейчас мы работаем исключительно с выражением для кинетической энергии, так что обозначим имеющееся у нас выражение $T_{\mathcal{L}}$ (в лагранжевом представлении), а искомое представление – $T_{\mathcal{H}}$.

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \dot{\vec{q}}} = \mathbf{A}^\top \vec{\Omega} + \mathbf{a} \dot{\vec{q}} \\ \vec{J} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \vec{\Omega}} = \mathbf{I} \vec{\Omega} + \mathbf{A} \dot{\vec{q}} \end{aligned} \quad (1)$$

Заметим, что блочный вектор $\begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix}$ связан с вектором $\begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix}$ линейным преобразованием, причем матрица этого линейного преобразования есть \mathbf{B} :

$$\begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} = \mathbf{B} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} = \mathbf{B}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix}$$

Обращение блочной матрицы \mathbb{B} легче всего осуществить с применением формул Фробениуса. (Подробнее об этих формулах в приложении В). Обозначим $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix}$, ее элементы имеют следующие выражения:

$$\begin{aligned} G_{11} &= (\mathbb{I} - \mathbb{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbb{A}^\top)^{-1} \\ G_{12} &= -\mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} G_{22} = -G_{11} \mathbb{A} \mathbf{a}^{-1} \\ G_{21} &= -\mathbf{a}^{-1} \mathbb{A}^\top G_{11} = G_{22} \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \\ G_{22} &= (\mathbf{a} - \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A})^{-1}. \end{aligned}$$

Легко заметить, что $G_{12} = G_{21}^\top$. Используем этот факт в ходе стандартной процедуры перехода к гамильтоновому представлению кинетической энергии.

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} &= \mathbb{G} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} \implies [\vec{\Omega}^\top \ \dot{\vec{q}}^\top] = [\vec{J}^\top \ \vec{p}^\top] \mathbb{G} \\ T_{\mathcal{H}} &= [\vec{\Omega}^\top \ \dot{\vec{q}}^\top] \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} - T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} [\vec{J}^\top \ \vec{p}^\top] \mathbb{G} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \vec{J}^\top G_{11} \vec{J} + \frac{1}{2} \vec{p}^\top G_{22} \vec{p} + \vec{J}^\top G_{12} \vec{p} \end{aligned}$$

2.2 Обобщенные уравнения Эйлера

В изолированной системе в лабораторной системе координат, связанной с центром масс системы, угловой момент является интегралом движения: $\dot{\vec{j}} = 0$. Векторы углового момента в подвижной системе координат и в лабораторной системе координат будут связаны следующим соотношением:

$$\vec{j} = \mathbb{S} \vec{J}. \quad (2)$$

В подвижной системе отсчета это соотношение приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{j}} &= \mathbb{S} \dot{\vec{J}} + \dot{\mathbb{S}} \vec{J} = \dot{\mathbb{S}} \mathbb{S}^{-1} \vec{j} + \mathbb{S} \dot{\vec{J}} = \mathbb{A} \vec{j} + \mathbb{S} \dot{\vec{J}} = [\vec{\omega} \times \vec{j}] + \mathbb{S} \dot{\vec{J}} = \mathbb{S} \left([\vec{\Omega} \times \vec{J}] + \dot{\vec{J}} \right) \\ \dot{\vec{J}} + [\vec{\Omega} \times \vec{J}] &= \vec{0} \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно теореме Донкина, имеем: $\vec{\Omega} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{J}}$. Подставляя данное выражение в (3), приходим к системе уравнений, которую в литературе принято называть *обобщенными уравнениями Эйлера* [2]:

$$\dot{\vec{J}} + \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{J}} \times \vec{J} \right] = \vec{0}$$

Возвращаясь к связи между векторами углового момента в подвижной и лабораторной системах отсчета (2), заметим, что $J = |\vec{J}|$ - модуль вектора углового момента является интегралом движения. Это позволит использовать только два из трех обобщенных уравнений Эйлера. Введем угловые переменные Θ и Φ , определяющие направление вектора углового момента \vec{J} в подвижной системе отсчета:

$$\begin{cases} J_x = J \sin \Theta \cos \Phi \\ J_y = J \sin \Theta \sin \Phi \\ J_z = J \cos \Theta \end{cases}$$

Выражаем $\dot{\Phi}$ как линейную комбинацию \dot{J}_x, \dot{J}_y ; $\dot{\Theta}$ – через \dot{J}_z , подставляем выражения производных компонентов углового момента из обобщенных уравнений Эйлера.

$$\begin{cases} \dot{\Phi} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \cos \Phi + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \sin \Phi \right) \operatorname{ctg} \Theta - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_z} \\ \dot{\Theta} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \sin \Phi - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \cos \Phi \end{cases}$$

2.3 Полная система динамических уравнений

Метод получения точного колебательно-вращательного гамильтониана $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J})$ схематически представлен на рис. (3).

Полной системой динамических уравнений называют совокупность уравнений Гамильтона и обобщенных уравнений Эйлера.

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \\ \dot{\vec{J}} + \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{J}} \times \vec{J} \right] = \vec{0} \end{cases} \implies \begin{cases} \dot{\Phi} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \cos \Phi + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \sin \Phi \right) \operatorname{ctg} \Theta - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_z} \\ \dot{\Theta} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \sin \Phi - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \cos \Phi \\ \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \end{cases}, \quad (4)$$

где $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_\alpha} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_\alpha}(\vec{q}, \vec{p}, \Theta, \Phi)$, $\alpha = x, y, z$.

Углы Θ, Φ описывают двумерное подпространство вращательной задачи в $(2s + 2)$ -мерном фазовом пространстве колебательно-вращательной задачи. В результате решения системы дифференциальных уравнений (4) имеем зависимости $\Theta = \Theta(t)$, $\Phi = \Phi(t)$, которые параметрически задают вращательную фазовую траекторию – траекторию конца вектора углового момента \vec{J} на сфере радиуса J .

Необходимо отметить, что для произвольной системы с s внутренними степенями свободы система (4) содержит минимально возможное количество динамических уравнений, $2s + 2$. Т.е. заданные интегралы движения колебательно-вращательной задачи в максимальной степени учтены при формировании системы динамических уравнений (4). Это свойство качественно отличает описанный подход от традиционно применяемых способов расчета классических траекторий, количество уравнений в которых заведомо больше необходимого, а контроль за сохранением энергии и углового момента осуществляется лишь численно.

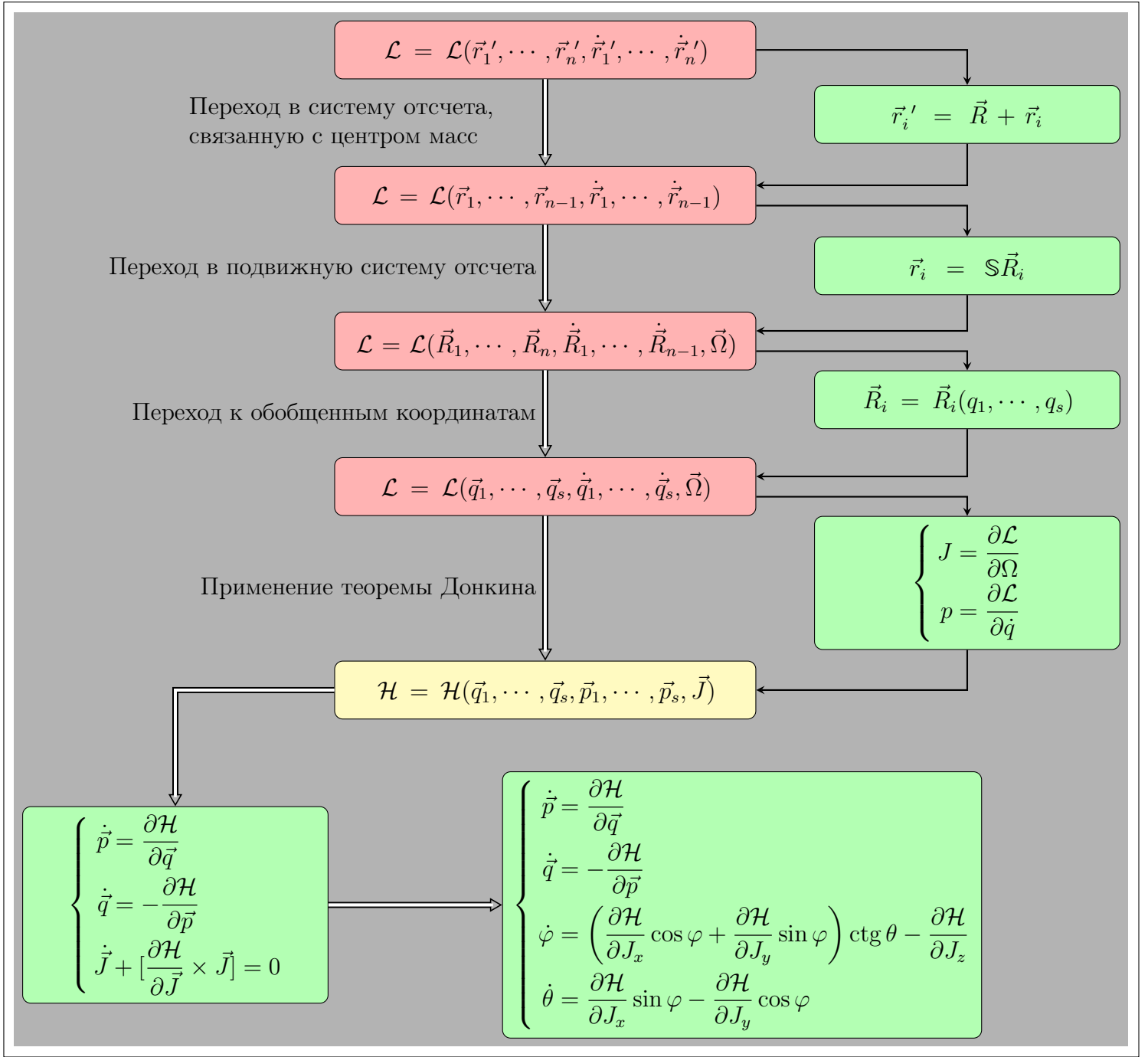


Рис. 3: Схема получения колебательно-вращательного гамильтониана.

3 Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы

Рассмотрим симметричные трехатомные гидриды H_2X . Они представляются хорошим объектом для изучения вращательной динамики и влияния колебательных движений на характер вращательного движения. В условиях высокого вращательного возбуждения легкие концевые атомы становятся подвижными, подвергаясь воздействию центробежных сил. Кроме

того, небольшое количество внутренних степеней свободы делает эту систему доступной для изучения описанным методом.

В качестве первой системы рассмотрим простейшую модель симметричной трехатомной молекулы H_2X . В качестве первого приближения зафиксируем расстояния между легкими атомами и центральным атомом. Таким образом, колебательная динамика молекулярной системы сводится к колебанию деформационного типа. Так как масса тяжелого центрального атома много больше масс легких атомов, поместим центр масс молекулярной системы на тяжелый атом. Несмотря на кажущуюся простоту описанной модели, она позволяет на качественном уровне описать колебательно-вращательное взаимодействие в трехатомных гидридах. Предложенная модель применима по той причине, что существенное влияние на колебательно-вращательное движение оказывает взаимодействие колебания деформационного типа с вращением молекулярной системы [13].

На рис.(4) молекула изображена в подвижной системе координат, причем ось Ox совпадает с биссектрисой валентного угла q , а ось Oy перпендикулярна плоскости молекулы. Обозначим массу легких атомов – m , расстояние между легким и тяжелым атомами – r_0 .

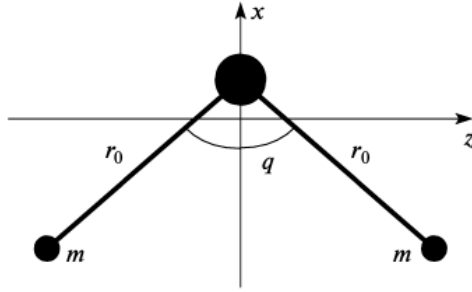


Рис. 4: Молекула H_2X в подвижной системе отсчета.

Выпишем координаты легких атомов в системе координат, связанной с центром масс.

$$\begin{cases} x_1 = -r_0 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_1 = 0 \\ z_1 = -r_0 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} x_3 = -r_0 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_3 = 0 \\ z_3 = r_0 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases}$$

Используя формулы, приведенные в предыдущей части, получим элементы матриц \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} , определяющих кинетическую энергию в форме Лагранжа в подвижной системе координат. Матрица \mathbf{a} является числом: $\mathbf{a} = \frac{I_0}{2}$, где $I_0 = mr_0^2$. Несложные преобразования показывают, что матрица \mathbf{A} является нулевой, т.е. отсутствует кориолисово взаимодействие. Тензор инерции рассматриваемой системы имеет диагональный вид: $I_{xx} = 2I_0 \sin^2\left(\frac{q}{2}\right)$, $I_{yy} = 2I_0$, $I_{zz} = 2I_0 \cos^2\left(\frac{q}{2}\right)$. Итак, кинетическая энергия в форме Лагранжа принимает следующий вид:

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\vec{R}}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_i m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbf{I} \vec{\Omega} = \frac{1}{2} \frac{I_0}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbf{I} \vec{\Omega}.$$

Для перехода к кинетической энергии в форме Гамильтона применим формулы, полученные при помощи подхода Фробениуса к обращению блочных матриц (приложение (B)). Т.к. $\mathbf{A} = \mathbf{0}$: $\mathbf{G}_{11} = \mathbf{I}^{-1}$, $\mathbf{G}_{12} = \mathbf{G}_{21} = \mathbf{0}$, $\mathbf{G}_{22} = \mathbf{a}^{-1}$. Получаем следующее выражение для кинетической

энергии в гамильтоновой форме:

$$T_{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right) + \frac{p^2}{I_0},$$

В качестве потенциала, описывающего деформационное колебание, был взят потенциал Пешля-Теллера: $V = \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_-}{1-\cos q} + \frac{V_+}{1+\cos q} \right)$, где постоянные V_- , V_+ могут быть найдены исходя из равновесного значения угловой координаты q_0 и гармонической частоты деформационного колебания ω_0 :

$$V_{\pm} = \frac{1}{4} I_0^2 \omega_0^2 (1 \pm \cos q_0)^2.$$

Выбор потенциала обусловлен тем, что задача описания энергетического спектра квантового осциллятора с потенциалом этого типа допускает точное аналитическое решение (??):

$$E_n = \frac{1}{I_0} \hbar^2 \left[n + \frac{1}{2\hbar} (\sqrt{V_-} + \sqrt{V_+}) \right] \times \left[n + 1 + \frac{1}{2\hbar} (\sqrt{V_-} + \sqrt{V_+}) \right], \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Также отметим, что аналитическая зависимость эффективного потенциала V_{eff} (получение и смысл, которого будут объяснены в следующей части) от координаты q аналогичен зависимости потенциала $V(q)$. Следовательно квантовую колебательную задачу с потенциалом V_{eff} можно рассматривать, считая компоненты вектора углового момента J_{α} , $\alpha = (x, y, z)$ параметрами. То есть, спектр собственных значений будет описываться формулой того же вида:

$$E_n = \frac{1}{I_0} \hbar^2 \left[n + \frac{1}{2\hbar} (\sqrt{V_- + J_x^2} + \sqrt{V_+ + J_z^2}) \right] \times \left[n + 1 + \frac{1}{2\hbar} (\sqrt{V_- + J_x^2} + \sqrt{V_+ + J_z^2}) \right],$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Таким образом, каждый из уровней энергии E_n осциллятора, существовавших в отсутствие вращения, при наличии вращения превращается в полосу, ширина которой определяется диапазоном возможных направлений вектора углового момента при его фиксированной длине (рисунок (5)).

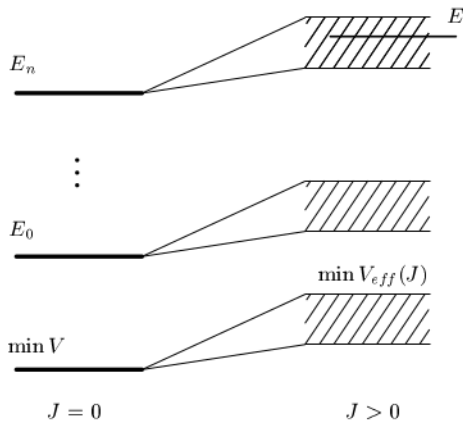


Рис. 5: Система колебательных уровней при отсутствии (слева) и при наличии (справа) вращения для одномерной задачи с потенциалом Пешля-Теллера.

3.1 Концепция поверхности вращательной энергии

Концепция ПВЭ, впервые сформулированная Картером и Патерсоном [5], развитая в работах [13, 14], позволяет описать вращательную динамику молекул и связанную с ней природу квантовых вращательных спектров. ПВЭ представляет собой двумерную поверхность. Величина вращательной энергии откладывается в направлении вектора углового момента относительно молекулярно-фиксированной системы координат (при фиксированной длине вектора углового момента). Центросимметричность поверхности вращательной энергии является следствием наличия центра инверсии у вращательной задачи (изменение направления вращения системы приводит к обращению направления вектора углового момента, но сохраняет вращательную энергию).

Величина вращательной энергии определяется эффективным вращательным гамильтонианом, который может быть получен по следующей схеме [15]. Рассмотрим компоненты вектора углового момента в качестве параметров в колебательно-вращательном гамильтониане $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J})$. Определим равновесные значения обобщенных координат $\vec{q}_e = \vec{q}_e(\vec{J})$ и импульсов $\vec{p}_e = \vec{p}_e(\vec{J})$ как решения системы:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \right)_{\substack{\vec{q}=\vec{q}_e \\ \vec{p}=\vec{p}_e}} = \vec{0} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \right)_{\substack{\vec{q}=\vec{q}_e \\ \vec{p}=\vec{p}_e}} = \vec{0} \end{cases} \quad (5)$$

Эффективный вращательный гамильтониан получают заменяя обобщенные координаты \vec{q} и сопряженные им импульсы \vec{p} в колебательно-вращательном гамильтониане на их эффективные значения: $\mathcal{H}_r = \mathcal{H}(\vec{q}_e, \vec{p}_e, \vec{J})$. Уравнения (5) могут быть рассмотрены с точки зрения модели "мягкого тела". При фиксированном направлении вектора углового момента внутренние координаты находятся в некотором новом равновесном состоянии, появившемся под действием центробежных сил. При этом внутримолекулярные колебания отсутствуют, и молекула вращается вокруг фиксированной в пространстве оси. Определенные аналогии могут быть проведены между приближением Борна-Оппенгеймера и описанной процедурой. В рамках первого приближения движения ядерной подсистемы принимают медленными по сравнению с движениями электронной подсистемы, поэтому от суммарного гамильтониана системы переходят к электронному гамильтониану \mathcal{H}_e , параметрически зависящему от ядерных координат. В рамках описанной процедуры принимается, что самым медленным движением является вращение. Второе векторное соотношение в системе (5) приводит к постоянству обобщенных координат: $\dot{\vec{q}} = 0$. Перепишем колебательно-вращательный гамильтониан в условиях $\vec{q} = \vec{q}_e$, $\vec{p} = \vec{p}_e$. Для этого получим выражение кинетической энергии в лагранжевых переменных $T_{\mathcal{L}} = T_{\mathcal{L}}(\vec{q}, \dot{\vec{q}} = \vec{0}, \vec{\Omega})$ и воспользуемся теоремой Донкина для перехода к гамильтоновым переменным:

$$\begin{aligned} T_{\mathcal{L}}(\vec{q}, \dot{\vec{q}} = 0, \vec{\Omega}) &= \frac{1}{2} \vec{\Omega}^T \mathbb{I} \vec{\Omega} \quad \implies \quad T_{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \vec{J}^T \mathbb{I}^{-1} \vec{J} \\ \mathcal{H}(\vec{q}_e, \vec{p}_e, \vec{J}) &= \frac{1}{2} \vec{J}^T \mathbb{I}^{-1} \vec{J} + V(\vec{q}_e) = V_{eff.}(\vec{q}_e, \vec{J}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $V_{eff.}$ – эффективный потенциал.

Т.к. построение поверхности вращательной энергии происходит при постоянном модуле вектора углового момента, то следует перейти к двум угловым переменным ϕ , θ , определяющим

направление вектора углового момента. Таким образом уравнение ПВЭ принимает следующий вид:

$$E_r(\phi, \theta; J) = V_{eff}(\vec{q}_e(\phi, \theta; J), \phi, \theta; J)$$

При анализе вращательной динамики существенное значение имеют стационарные точки ПВЭ, их расположение на поверхности и их тип. Вследствие центросимметричности ПВЭ стационарные точки существуют в виде пар, эквивалентных относительно операции инверсии. Каждой паре симметрично расположенных точек соответствует одна ось, вокруг которой может вращаться вектор углового момента. Устойчивость соответствующей оси зависит от типа стационарной точки: точки минимума и максимума порождают стабильные оси, а седловидные точки – нестабильные. Положение стационарных точек может быть установлено при решении следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial E_r}{\partial \phi} = \frac{\partial V_{eff}}{\partial \phi} + \frac{\partial V_{eff}}{\partial \vec{q}_e} \frac{\partial \vec{q}_e}{\partial \phi} = 0 \\ \frac{\partial E_r}{\partial \theta} = \frac{\partial V_{eff}}{\partial \theta} + \frac{\partial V_{eff}}{\partial \vec{q}_e} \frac{\partial \vec{q}_e}{\partial \theta} = 0 \end{cases}$$

Для определения типа стационарной точки необходимо исследовать знакоопределенность гессиана в окрестности исследуемой точки:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_r}{\partial \phi^2}(\phi_s, \theta_s) & \frac{\partial^2 E_r}{\partial \phi \partial \theta}(\phi_s, \theta_s) \\ \frac{\partial^2 E_r}{\partial \theta \partial \phi}(\phi_s, \theta_s) & \frac{\partial^2 E_r}{\partial \theta^2}(\phi_s, \theta_s) \end{pmatrix},$$

где (ϕ_s, θ_s) – углы, определяющие положение рассматриваемой стационарной точки.

3.2 Получение ПВЭ модельной системы

Построим эффективный гамильтониан исходя из колебательно-вращательного гамильтониана для модельной системы.

$$H(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J}) = \frac{1}{2I_0} \left[\frac{J_x^2 + V_-}{1 - \cos q} + \frac{J_z^2 + V_+}{1 + \cos q} + \frac{J_y^2}{2} \right] + \frac{p^2}{I_0} \quad (7)$$

Решение уравнений (5) дает нам выражения эффективных обобщенных координат и импульсов:

$$\begin{cases} \cos q_e = \frac{\sqrt{A_+} - \sqrt{A_-}}{\sqrt{A_+} + \sqrt{A_-}} \\ p_e = 0, \end{cases} \quad (8)$$

где $A_+ = J_z^2 + V_+$, $A_- = J_x^2 + V_-$. Полученное выражение позволяет построить зависимость равновесного значения межсвязевого угла q_e от модуля вектора углового момента J .

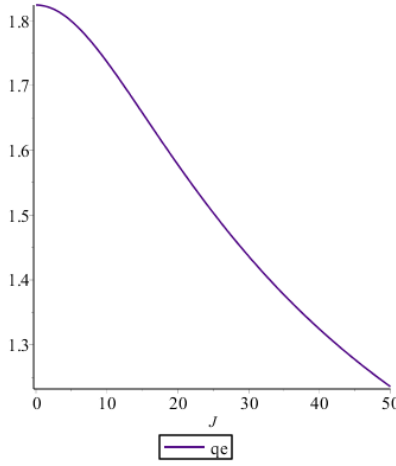


Рис. 6: Зависимость равновесного значения q_e от модуля вектора углового момента J .

Подставляем выражения эффективных координаты q_e и импульса p_e в гамильтониан (7), выполняя несложные алгебраические преобразования, приходим к следующему виду эффективного гамильтониана:

$$H_r = \frac{1}{4I_0} \left[\left(\sqrt{A_+} + \sqrt{A_-} \right)^2 + J_y^2 \right],$$

так что уравнение поверхности вращательной энергии принимает вид:

$$E_r(\phi, \theta; J) = \frac{1}{4I_0} \left[\left(\sqrt{V_+ + J^2 \cos^2 \theta} + \sqrt{V_- + J^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta} \right)^2 + J^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \right]$$

Построим несколько поверхностей вращательной энергии для молекулы H_2O при разных значениях модуля вектора углового момента.

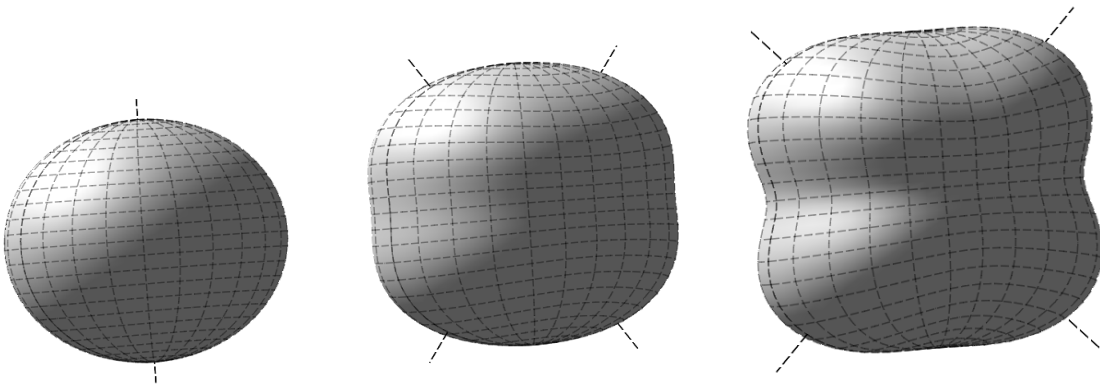


Рис. 7: Перестройка поверхности вращательной энергии H_2O при увеличении модуля вектора углового момента $J = 10, 30, 50$.

Несложно показать, что при малых значениях момента ПВЭ имеет две устойчивых оси вращения Oz и Oy и одну неустойчивую ось, проходящую через пару симметричных седловых точек. Таким образом, на ПВЭ имеется два типа прецессионных движений вектора углового

момента – вокруг оси Oz (им соответствуют квантовые уровни в верхней части вращательного мультиплета) и вокруг оси Oy (им соответствуют квантовые уровни в нижней части вращательного мультиплета). Анализ стационарных точек показывает, что перестройка ПВЭ наступает при достижении критического значения модуля углового момента:

$$J_{cr.} = \sqrt{V_- - V_+} = I_0 \omega_0 \sqrt{|\cos q_0|} \quad (9)$$

При перестройке поверхности две точки максимума теряют свою устойчивость и становятся седловыми точками, в то время как возникают четыре новых точки максимума с координатами $(\theta_e, 0), (\theta_e, \pi), (\pi - \theta_e, 0), (\pi - \theta_e, \pi)$, где $\theta_e = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{V_- - V_+}{J^2} \right)$.

3.3 Фазовые траектории одномерной модели

Поверхность вращательной энергии является мощным инструментом, позволяющим на качественном уровне анализировать вращательную динамику молекулярной системы. Однако с ростом полной колебательно-вращательной энергии влияние колебательной подсистемы на вращение молекулы не может быть точно учтено в рамках эффективного гамильтониана. Следовательно необходимо решать полную систему динамических уравнений. При решении полной системы динамических уравнений необходимо надлежащим образом задавать начальные условия.

Система динамических уравнений, полученная из гамильтониана (7), выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \dot{\Phi} = \left(\frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} \cos \Phi + \frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} \sin \Phi \right) \operatorname{ctg} \Theta - \frac{J \cos \Theta}{I_0(1 + \cos q)} \\ \dot{\Theta} = \frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} \sin \Phi - \frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} \cos \Phi \\ \dot{q} = 2 \frac{p}{I_0} \\ \dot{p} = -\frac{\sin q}{2I_0} \left(\frac{J^2 \cos^2 \Theta}{(1 + \cos q)^2} - \frac{J \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta}{(1 - \cos q)^2} \right) - \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_+ \sin q}{(1 + \cos q)^2} - \frac{V_- \sin q}{(1 - \cos q)^2} \right) \end{cases}$$

Решение представленной системы дифференциальных уравнений производилось при помощи системы компьютерной алгебры *Maple 2015*. В качестве начального значения деформационного угла удобно использовать $q_0 = q_e$ (равновесного значения q при фиксированном значении модуля вектора углового момента J). Переписывая выражение модельного гамильтониана (7) через эффективный потенциал $V_{eff.}$, несложно получить начальное значение импульса:

$$E_n = \frac{p_0^2}{I_0} + V_{eff.}(q_0) \quad \Rightarrow \quad p_0 = \sqrt{I_0 \cdot (E_n - V_{eff.}(q_0))}$$

Отметим, что положение E_n внутри энергетической полосы (рисунок (5)) с номером n определяется углами Θ_0, Φ_0 , характеризующими направление вектора углового момента. Подводя итог вышесказанному, проиллюстрируем определение начальных условий системы

динамических уравнений в виде блок-схемы.

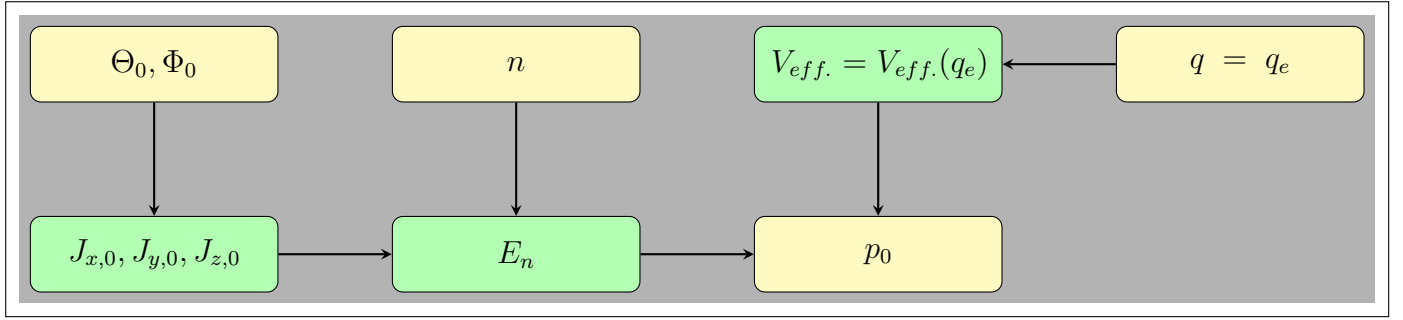


Рис. 8: Схема определения начальных параметров системы.

В результате решения системы дифференциальных уравнений мы получаем функции сферических углов $\Theta(t)$, $\Phi(t)$, функции обобщенных координат $q(t)$ и импульса $p(t)$, зависящие от времени. Фазовым пространством вращательной подзадачи является двумерная сфера, радиус которой равен модулю вектора углового момента (который является интегралом движения). Фазовые траектории, лежащие на двумерной сфере, описывают динамику конца вектора углового момента и задаются парой углов Φ , Θ , которые мы и получаем в результате решения полной системы динамических уравнений. Таким образом, мы имеем возможность проанализировать изменения, происходящие с фазовым портретом вращательной подзадачи. На рисунке (9) представлена серия фазовых траекторий основного колебательного состояния ($n = 0$), начинающихся в одной точке фазового пространства – $\Phi_0 = 0 \text{ рад.}$, $\Theta_0 = 0.15 \text{ рад.}$, но при разных значениях модуля вектора углового момента J . Для удобства траектории представлены на сферах одинакового радиуса.

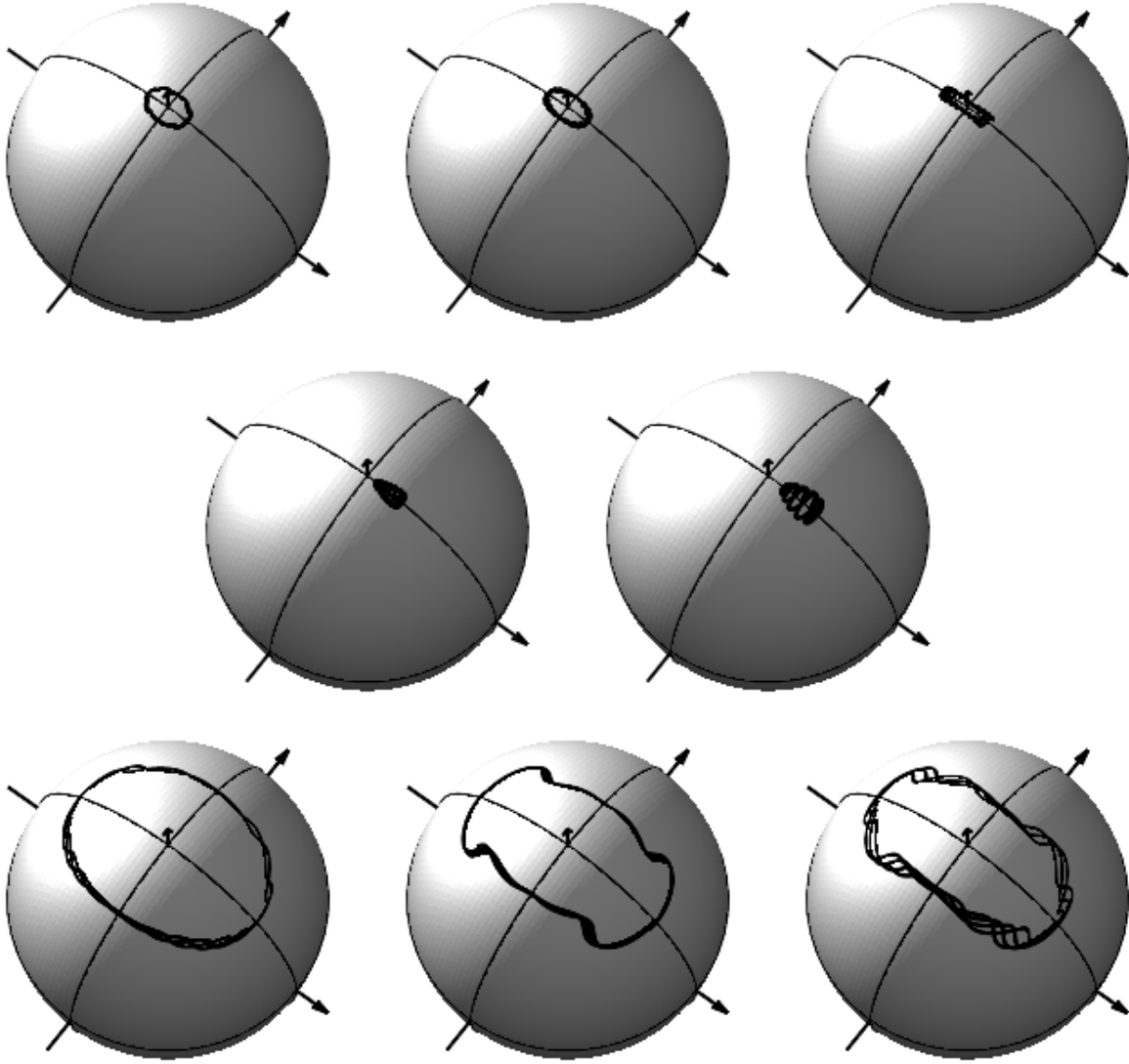


Рис. 9: Динамика вектора углового момента модельной системы с деформационной степенью свободы в основном колебательном состоянии. Начальные параметры системы: **первый ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 10, 15, 20$ (до бифуркации); **второй ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 21, 22$ (после бифуркации); **третий ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.75$, $J = 10, 21, 22$ (после бифуркации).

Поведение фазовых траекторий в основном колебательном состоянии несколько отличается от траекторий в других колебательных состояниях. При значениях углового момента меньших критического $J < J_{cr}$, фазовые траектории описывают замкнутые контуры вокруг оси Oz , которые с ростом J уплощаются, прижимаясь к оси Oy . При достижении критического значения $J = J_{cr}$, фазовая траектория "перескакивает", начинает концентрироваться вокруг новой оси устойчивого вращения. Новые фазовые траектории качественно отличаются от предыдущих – они начинают плотным образом заметать область, а не описывать контуры вокруг оси. По виду фазовых траекторий мы можем определить примерное значение критического значения момента – $J_{cr} \approx 21 - 22$. Появление траекторий такого типа подтверждает наличие четырехкратно-вырожденных кластеров в верхней части вращательного мультиплетта. Кластеризация уровней экспериментально наблюдалась в основном колебательном состоянии

для молекул H_2Se [16] и H_2Te [17]. Высокоточные вариационные расчеты также выявляют явление кластеризации [18].

Молекула воды выделяется из ряда симметричных трехатомных гидридов. Во вращательных спектрах молекулы воды экспериментально не обнаружена кластеризация вращательных уровней. Первые попытки объяснить отсутствие четырехкратных кластеров во вращательных спектрах молекул воды вследствие протекания обратной бифуркации были сделаны в [9, 19]. В рамках работы [20] обе бифуркации были обнаружены равноправным образом при решении уравнений описанного метода.

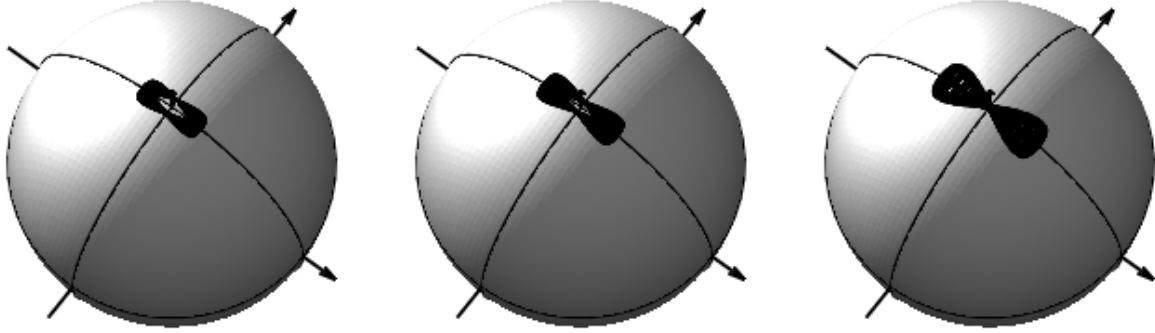


Рис. 10: Динамика вектора углового момента модельной системы с деформационной степенью свободы в первом колебательном состоянии. Начальные параметры системы: $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 20, 21, 22$.

В первом колебательном состоянии наблюдается фазовая траектория, которая доказывает смену характера устойчивости оси вращения, расположенной вдоль оси Oz . Траектории, показанные на рисунке (10), изображают восьмерку и локализуется вокруг новых устойчивых осей вращения, что указывает на существование особой точки типа "центр" в центре восьмерки.

С ростом колебательного возбуждения наблюдается уменьшение критического значения $J_{cr.}$. Помимо этого, происходит постепенная делокализация траекторий, что приводит к исчезновению четырехкратно-вырожденных кластеров из вращательного спектра.

4 Полномерная модель трехатомного гидрида

Рассмотрим модель трехатомного гидрида с одной деформационной и двумя валентными степенями свободы. Данная модель позволит уточнить полученные результаты, и покажет, насколько сильно влияние валентных колебаний на систему, испытывающую колебательно-вращательное движение.

Обозначим расстояния между легкими и тяжелым атомами r_1 и r_2 . Выпишем координаты легких атомов в системе координат, связанной с центром масс.

$$\begin{cases} x_1 = -r_1 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_1 = 0 \\ z_1 = -r_1 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} x_3 = -r_2 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_3 = 0 \\ z_3 = r_2 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases}$$

Запишем кинетическую энергию в форме Лагранжа в подвижной системе координат. Используем формулы, приведенные в первой части, определяющие вид матриц a , A , Π в

общем случае. Количество степеней свободы в данной модели равно $s = 3$, следовательно, размеры всех вышеперечисленных матриц будут равны $\dim \mathbf{a} = \dim \mathbf{A} = \dim \mathbf{I} = 3 \times 3$. Путем несложных преобразований приходим к следующему виду матрицы тензора инерции (который в рамках данной модели не является диагональным):

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} m(r_1^2 + r_2^2) \sin^2(\frac{q}{2}) & 0 & m(r_2^2 - r_1^2) \sin(\frac{q}{2}) \cos(\frac{q}{2}) \\ 0 & m(r_1^2 + r_2^2) & 0 \\ m(r_2^2 - r_1^2) \sin(\frac{q}{2}) \cos(\frac{q}{2}) & 0 & m(r_1^2 + r_2^2) \cos^2(\frac{q}{2}) \end{pmatrix}$$

Составлять матрицы \mathbf{a} , \mathbf{A} будем таким образом, чтобы они давали правильные выражения кинетической энергии при использовании вектора обобщенных координат в форме $\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ q \end{bmatrix}$. Матрица \mathbf{a} оказывается диагональной, причем пара диагональных элементов оказывается равной (в силу тождественности концевых атомов): $a_{11} = a_{22} = m$, $a_{33} = \frac{m}{4}(r_1^2 + r_2^2)$. Матрица \mathbf{A} , в отличие от прошлой модели, не является нулевой, она содержит единственный ненулевой элемент: $A_{23} = \frac{m}{2}(r_2^2 - r_1^2)$, т.е. присутствует кориолисово взаимодействие. С учетом выполненных преобразований запишем кинетическую энергию лагранжевого вида в скалярной форме:

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2}m \left(\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2 + (r_1^2 + r_2^2) \frac{\dot{q}^2}{4} \right) + \Omega_y m \frac{\dot{q}}{2} (r_2^2 - r_1^2) + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbf{I} \vec{\Omega}$$

Для перехода к кинетической энергии в форме Гамильтона применим формулы, полученные при помощи подхода Фробениуса к обращению блочных матриц. Достаточно длинные выкладки приводят к следующему виду элементов блочной матрицы \mathbf{G} , которая определяет вид кинетической энергии в гамильтоновой форме:

$$\mathbf{G}_{11} = \frac{r_1^2 + r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} \begin{bmatrix} \frac{1}{1 - \cos q} & 0 & \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{\sin q} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{\sin q} & 0 & \frac{1}{1 + \cos q} \end{bmatrix}$$

Матрица \mathbf{G}_{12} содержит единственный ненулевой элемент $(\mathbf{G}_{12})_{32} = -\frac{r_2^2 - r_1^2}{2mr_1^2 r_2^2}$. Матрица \mathbf{G}_{11} является диагональной, причем так же как и матрица \mathbf{a} , содержит пару одинаковых диагональных элементов. $(\mathbf{G}_{11})_{11} = (\mathbf{G}_{11})_{22} = \frac{1}{m}$, $(\mathbf{G}_{11})_{33} = \frac{r_1^2 + r_2^2}{mr_1^2 r_2^2}$. Приходим к следующей скалярной форме гамильтониана в гамильтоновом представлении:

$$T_{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_0(1 - \cos(q))} + \frac{J_y^2}{2I_0} + \frac{J_z^2}{I_0(1 + \cos(q))} + 2 \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J_x J_z}{I_0 \sin(q)} \right) + \\ + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 \cdot r_2^2} J_y p + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p^2}{I_0},$$

где было введено обозначение $I_0 = \frac{2mr_1^2 r_2^2}{r_1^2 + r_2^2}$; p, p_1, p_2 – обобщенные импульсы, сопряженные координатам q, r_1, r_2 , соответственно.

Заметим, что при фиксировании координат $r_1 = r_2 = r_0$ ($p_1 = p_2 = 0$):

$$I_0 = \frac{2mr_1^2 \cdot r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \rightarrow I_0 = mr_0^2,$$

и полученная кинетическая энергия для модельной системы с тремя степенями свободы переходит в кинетическую энергию для системы с одной деформационной степенью свободы.

Итак, приходим к следующему виду модельного гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J_y^2}{2I_0} + \frac{J_z^2}{I_0(1 + \cos q)} + 2 \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J_x J_z}{I_0 \sin q} \right) + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} J_y p + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p^2}{I_0} + U(r_1, r_2, q) \quad (10)$$

Потенциал $U(r_1, r_2, q)$ описывает потенциальную поверхность, зависящую от всех трех внутренних степеней свободы. В первом приближении будем считать, что мы можем разбить потенциал на три слагаемых, каждое из которых зависит от одной степени свободы: $U(r_1, r_2, q) = U_1(r_1) + U_1(r_2) + U(q)$. Руководствуясь теми же причинами, что были описаны в обсуждении первой модели, в качестве деформационного потенциала был выбран потенциал Пешля-Теллера. В качестве потенциала валетного типа использовался модельный потенциал гармонического осциллятора и реалистический потенциал Морзе.

$$\left[\begin{aligned} U(r_1, r_2, q) &= k(r_1 - r_0)^2 + k(r_2 - r_0)^2 + \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right) \\ U(r_1, r_2, q) &= D_e(1 - \exp(-a(r_1 - r_e)))^2 + D_e(1 - \exp(-a(r_2 - r_e)))^2 + \frac{1}{2I_1} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right) \end{aligned} \right]$$

(В рамках этой части переобозначим константу в потенциале Пешля-Теллера $I_1 = mr_0^2$.) Константа жесткости k гармонического осциллятора оценивалась по данным, приведенным в таблице (??).

$$\gamma = \frac{1}{\lambda} \implies \nu = \frac{c}{\lambda} = c\gamma \implies \omega = 2\pi\nu = 2\pi c\gamma \implies k = 4\pi^2 c^2 \gamma^2 m,$$

где γ – волновое число, а ω – циклическая частота осциллятора.

Для определения параметров потенциала Морзе была применена следующая процедура. Первая производная показывает, что потенциал Морзе достигает своего минимального значения при $r = r_e$. Аппроксимируя потенциал Морзе в окрестности точки минимума гармоническим потенциалом, выразим постоянную a . В качестве постоянной D_e была взята энергия гидроксильной связи.

$$\begin{aligned} V(r) &= D_e(1 - \exp(-a(r - r_e)))^2 \\ \frac{dV}{dr} &= 2aD_e \exp(-a(r - r_e))(1 - \exp(-a(r - r_e))) \implies \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_e} = 0 \\ \frac{d^2V}{dr^2} &= 2a^2 D_e [2 \exp(-a(r - r_e)) - 1] \exp(-a(r - r_e)) \implies k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e} = 2a^2 D_e \\ a &= \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \end{aligned}$$

Потенциал Морзе может быть проквантован аналитическим образом, его энергетический спектр имеет следующий вид:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\left[h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2}{4D_e},$$

где $\nu_0 = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}}$.

4.1 Фазовые траектории полномерной модели

Не уточняя вид потенциала в гамильтониане (10), система динамических уравнений выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{2p}{I_0} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} J \sin \Phi \sin \Theta \\ \dot{r}_1 = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} = \frac{p_1}{m} \\ \dot{r}_2 = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_2} = \frac{p_2}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} = \frac{J^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta \sin q}{2I_0(1 - \cos q)^2} - \frac{J^2 \cos^2 \Theta \sin q}{2I_0(1 + \cos q)^2} - \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J^2 \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta \cos q}{I_0 \sin^2 q} - \frac{dU}{dq} \\ \dot{p}_1 = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_1} = \frac{1}{2} \left[\frac{J^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J^2 \sin^2 \Phi \sin^2 \Theta}{2I_0} + \frac{J^2 \cos^2 \Theta}{I_0(1 + \cos q)} \right] \frac{1}{r_1} \left(2 - \frac{I_0}{mr_2^2} \right) - \\ - \frac{J^2 \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta}{I_0 \sin q} \left[\frac{4r_1 r_2^2}{(r_1^2 + r_2^2)^2} - \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{r_1} \left(2 - \frac{I_0}{mr_2^2} \right) \right] - \frac{p}{mr_1^3} J \sin \Phi \sin \Theta - \frac{dU}{dr_1} \\ \dot{p}_2 = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_2} = \frac{1}{2} \left[\frac{J^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J^2 \sin^2 \Phi \sin^2 \Theta}{2I_0} + \frac{J^2 \cos^2 \Theta}{I_0(1 + \cos q)} \right] \frac{1}{r_2} \left(2 - \frac{I_0}{mr_1^2} \right) + \\ + \frac{J^2 \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta}{I_0 \sin q} \left[\frac{4r_1^2 r_2}{(r_1^2 + r_2^2)^2} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{r_2} \left(2 - \frac{I_0}{mr_1^2} \right) \right] + \frac{p}{mr_2^3} J \sin \Phi \sin \Theta - \frac{dU}{dr_2} \\ \dot{\Phi} = \left[\left(\frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J \cos \Theta}{I_0 \sin q} \right) \cos \Phi + \left(\frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} p \right) \sin \Phi \right] \operatorname{ctg} \Theta - \\ - \left(\frac{J \cos \Theta}{I_0(1 + \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0 \sin q} \right) \\ \dot{\Theta} = \left(\frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J \cos \Theta}{I_0 \sin q} \right) \sin \Phi - \left(\frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} p \right) \cos \Phi \end{array} \right.$$

Решение представленной системы дифференциальных уравнений с потенциалами, описанными выше, производилось при помощи системы компьютерной алгебры *Maple 2015*. Несмотря на значительный размер системы, ее решение даже на домашнем компьютере занимает считанные секунды.

Построим схему определения начальных условий, аналогичную описанной для более простой модельной системы. Первым шагом необходимо задаться значениями энергетических уровней соответствующих потенциалов. Обозначим n – уровень возбуждения деформационного

колебания, E_n – энергия соответствующего уровня; n_1, n_2 – уровни возбуждения валентных колебаний, E_{n_1}, E_{n_2} – энергии соответствующих уровней. Найдем эффективный потенциал и используем тот факт, что гамильтониан является интегралом движения:

$$V_{eff.} = \frac{1}{2} \vec{J}^T \mathbb{I}^{-1} \vec{J} + U(q, r_1, r_2)$$

$$V_{eff.} = \frac{J_x^2}{2I_0(1 - \cos q)} + \frac{J_y^2}{m(r_1^2 + r_2^2)} + \frac{J_z^2}{I_0(1 + \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J_x J_z}{2I_0 \sin q} + U(r_1, r_2, q)$$

$$E_n + E_{n_1} + E_{n_2} = V_{eff.}(r_{1,0}, r_{2,0}, q_0, \Theta_0, \Phi_0) + \frac{r_{1,0}^2 - r_{2,0}^2}{r_{1,0}^2 + r_{2,0}^2} \frac{J_{y,0}^2}{4mr_{1,0}^2 r_{2,0}^2} + \frac{r_{1,0}^2 - r_{2,0}^2}{2mr_{1,0}^2 r_{2,0}^2} J_{y,0} p_0 + \frac{p_{1,0}^2}{2m} + \frac{p_{2,0}^2}{2m} + \frac{p_0^2}{I_0}$$

$$\begin{cases} J_{x,0} = J \cos \Phi_0 \sin \Theta_0 \\ J_{y,0} = J \sin \Phi_0 \sin \Theta_0 \\ J_{z,0} = J \cos \Theta_0 \end{cases}$$

Заметим, что если мы возьмем $\Phi_0 = 0$, то $J_{y,0} = 0$, и полученное выражение значительно упростится. Также положим $p_{1,0} = p_{2,0} = 0$, что дополнительно упростит выражение. Приходим к выражению, аналогичному тому, что было выписано для предыдущей модельной системы:

$$E_n + E_{n_1} + E_{n_2} = V_{eff.}(r_{1,0}, r_{2,0}, q_0, \Theta_0, \Phi_0) + \frac{p_0^2}{I_0} \quad (11)$$

Используя полуклассический подход, определим начальные значения $r_{1,0}, r_{2,0}$, при которых энергии валентных колебаний равны E_{n_1} и E_{n_2} , соответственно. В случае гармонического потенциала начальное значение длины связи может быть получено в аналитической форме:

$r_1 = r_0 \pm \sqrt{\frac{E_{n_1}}{k}}$, но в случае потенциала Морзе – только численными методами. В качестве начального значения угла q_0 возьмем q_e , которое определяется модулем вектора углового момента и его направлением (выражение (8)). Таким образом, нам осталось определить начальное значение импульса p , которое мы находим исходя из соотношения (11), предварительно рассчитав значение эффективного потенциала при заданных условиях (не забывая про то, что $I_0 = I_0(r_{1,0}, r_{2,0})$).

$$p = \sqrt{I_0(E_n + E_{n_1} + E_{n_2} - V_{eff.}(q_0, r_{1,0}, r_{2,0}, \Theta_0, \Phi_0))}$$

Построим траектории вектора углового момента для обеих модельных систем. Как и при построении траекторий для прошлой модели, будем изображать их на сферах одинакового радиуса. Для всех траекторий было взято начальное значение сферического угла $\Theta = 0.3 \text{ рад.}$. Изучим классические траектории для модельной системы с валентным потенциалом гармонич-

ческого типа в основном колебательном состоянии ($n = 0, n_1 = 0, n_2 = 0$).

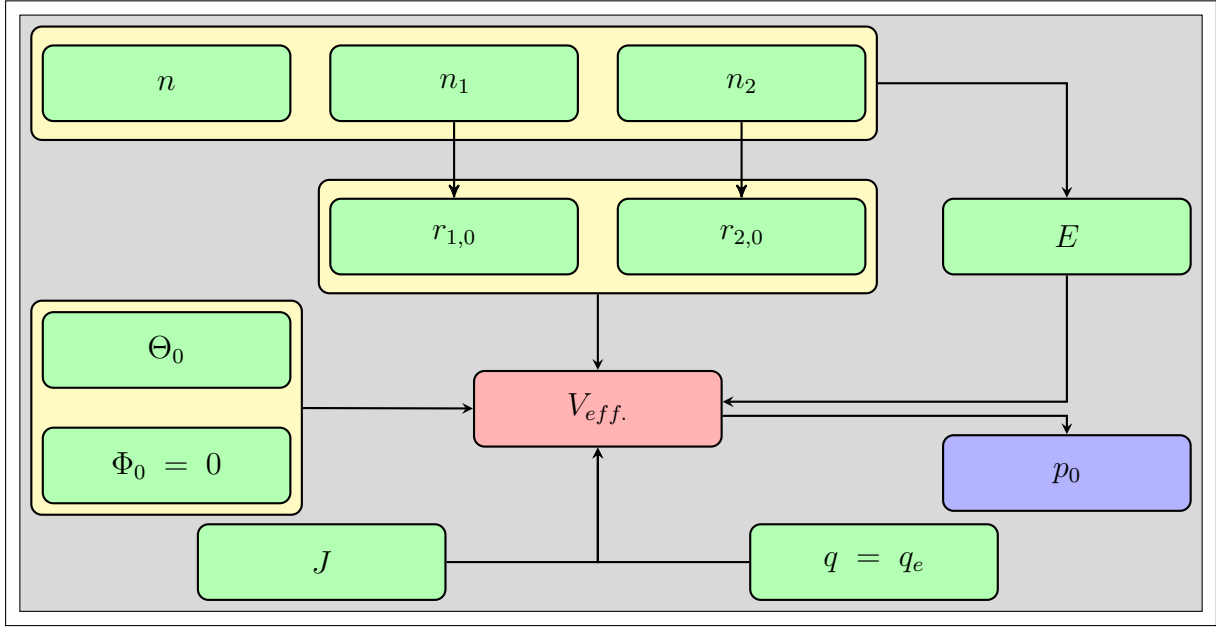


Рис. 11: Схема определения начальных параметров системы.

Заметим, что при малых значениях момента фазовая траектория имеет достаточно сложный профиль, значительно отличающийся от эллиптического прецессионного профиля, который мы наблюдали для модели с деформационным потенциалом. С ростом модуля вектора углового момента профиль фазовой траектории усложняется, выделяются циклические структуры в окрестности тех положений, где ожидается возникновение новых устойчивых осей вращения. Однако образования характерных участков фазовых траекторий, указывающих на наличие особой точки типа центр, не происходит. Лишь при достижении значительно более высокого значения момента ($J = 26$) происходит локализация траектории вокруг новой устойчивой оси вращения.

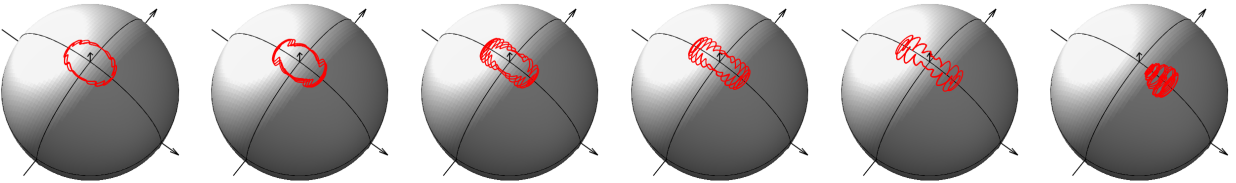


Рис. 12: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом гармонического типа в основном колебательном состоянии $n = 0, n_1 = 0, n_2 = 0$. Модуль вектора углового момента: $J = 10, 15, 20, 22, 24, 26$.

Посмотрим какое влияние оказывает значение энергетического уровня на проявление бифуркации и профиль фазовой траектории. Изменим энергетический уровень одного валентного колебания с основного на первый. Уже при малых значениях модуля вектора углового момента ощущается наблюдается заметная асимметричность фазовой траектории, усиливающая с увеличением углового момента системы. Отметим, что точный момент бифуркации по

такого сорта фазовым траекториям установить сложно. Однако полная локализация фазовой траектории вокруг новой устойчивой оси вращения происходит при значениях углового момента системы уже на несколько единиц меньше тех значений, при которых наблюдалась подобная локализация для системы в основном колебательном состоянии. Траектории, представленные на рисунке (14) подтверждают высказанное замечание. На рисунке (14) изображены траектории, соответствующие модельной системе с колебательным возбуждением $\{n = 0, n_1 = 5, n_2 = 0\}$. Помимо ярко выраженной асимметричности профиля фазовой траектории и заметного его усложнения с ростом углового момента, полная локализация траектории вокруг новой оси устойчивого вращения наблюдается уже при значении $J = 20$.

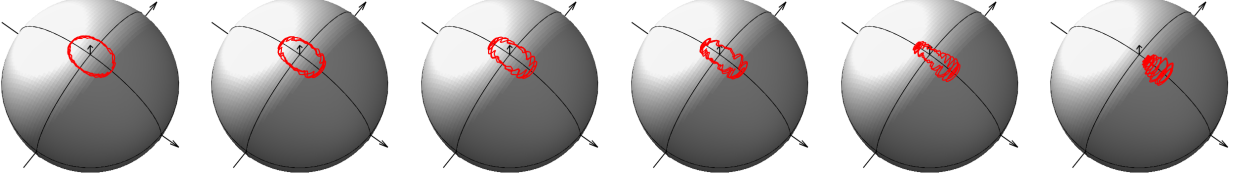


Рис. 13: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом гармонического типа в колебательном состоянии $\{n = 0, n_1 = 1, n_2 = 0\}$. Модуль вектора углового момента: $J = 10, 15, 18, 20, 22, 24$.

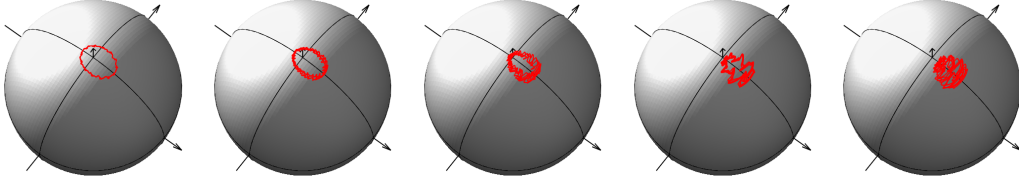


Рис. 14: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом гармонического типа в колебательном состоянии $\{n = 0, n_1 = 5, n_2 = 0\}$. Модуль вектора углового момента: $J = 5, 10, 15, 18, 20$.

Проанализируем влияние, оказываемое уровнем деформационного возбуждения на положение бифуркации для модельной системы с потенциалом гармонического типа. На рисунке (15) представлены траектории, соответствующие системы с колебательным возбуждением $\{n = 2, n_1 = 0, n_2 = 0\}$. С ростом углового момента системы, как и в предыдущих случаях, происходит усложнение профиля траектории, сопровождающееся уменьшением фазовой локализации. Однако "перескакивания" траектории, наблюдаемого в основном колебательном состоянии не наблюдается вплоть до $J = 30$ (и даже после "перескакивания" траектория не обладает пространственной локализацией).

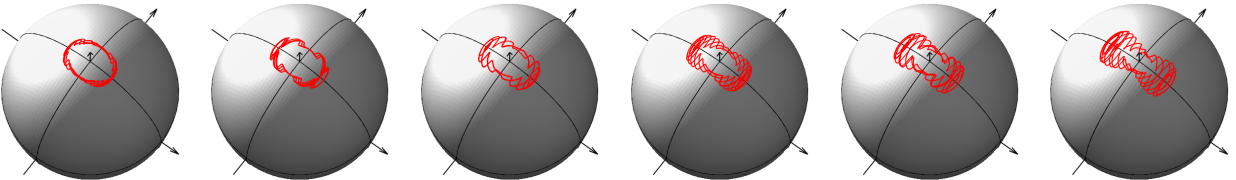


Рис. 15: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом гармонического типа в колебательном состоянии $\{n = 2, n_1 = 0, n_2 = 0\}$. Модуль вектора углового момента: $J = 10, 15, 18, 20, 22, 24$.

Увеличение энергетического уровня колебания деформационного типа не приводит к однозначному изменению положения бифуркации; при этом фазовая локализация траекторий значительно уменьшается.

Проследим описанные закономерности на второй модельной системе, в которой валентные колебания описываются потенциалом Морзе. Профиль полученных траекторий уже в основном колебательном состоянии оказывается значительно сложнее тех, что были получены для двух предыдущих моделей. Заметим, что выбор реалистического валентного потенциала сместил положение бифуркации в еще большие значения углового момента. В основном колебательном состоянии наблюдается бифуркация при $J \approx 29 - 30$.

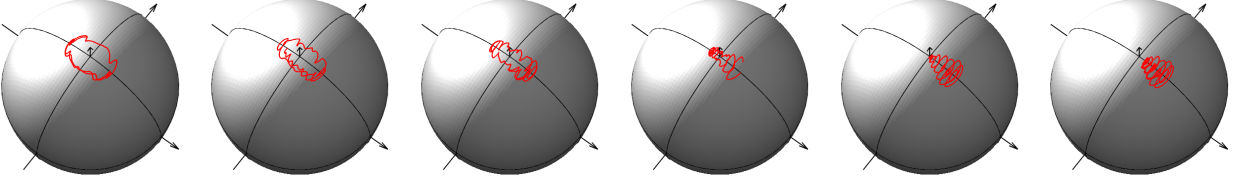


Рис. 16: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом Морзе в колебательном состоянии $\{n = 0, n_1 = 0, n_2 = 0\}$. Модуль вектора углового момента: $J = 15, 20, 25, 28, 29, 30$.

Проследим за тем, как будет изменяться положение бифуркации с ростом энергетического уровня валентного колебания. На рисунке (17) приведены фазовые траектории системы в колебательном состоянии $\{n = 0, n_1 = 3, n_2 = 0\}$. Уже при значении момента $J = 10$ происходит локализации траектории вокруг новой оси, хотя ее направление при данном угловом моменте очень незначительно отклонено от старой оси. То есть, фазовые траектории модели с потенциалом Морзе проявляют значительно большую чувствительность к энергетическому уровню колебаний валентного типа, чем модель с потенциалом гармонического типа.

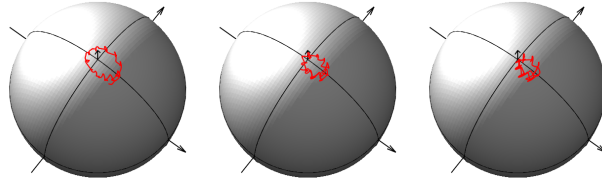


Рис. 17: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом Морзе в колебательном состоянии $\{n = 0, n_1 = 3, n_2 = 0\}$. Модуль вектора углового момента: $J = 6, 8, 10$.

На рисунке (18) представлены фазовые траектории системы в состоянии $\{n = 2, n_1 = 0, n_2 = 0\}$. Несмотря на то что при средних значениях углового момента системы в фазовых траекториях наблюдается частичная локализация вокруг новых осей вращения, при высоких значениях момента ($J = 25$ и больших) локализация практически теряется.

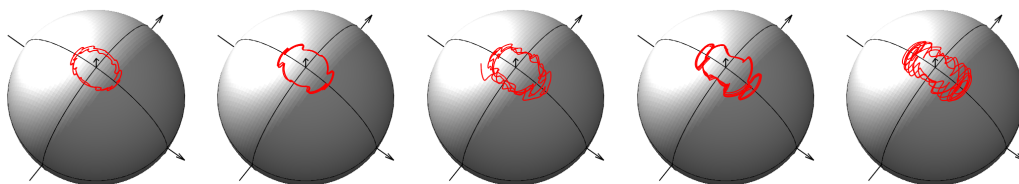


Рис. 18: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом Морзе в колебательном состоянии $\{n = 2, n_1 = 0, n_2 = 0\}$. Модуль вектора углового момента: $J = 5, 10, 15, 20, 25$.

Выводы

- Описан метод полного колебательно-вращательного гамильтониана
- Получены точные гамильтонианы для одномерной и полномерной моделей трехатомного гидрида
- Описана бифуркация в рамках концепции поверхности вращательной энергии
- Получены системы динамических уравнений для модельных систем
- Получены решения систем динамических уравнений в различных колебательных состояниях
- Описано влияние уровней колебательного возбуждения на бифуркацию

Следует особо отметить скорость вычислений, основанных на классическом подходе. Решение систем динамических уравнений при помощи системы компьютерной алгебры *Maple* даже на домашнем компьютере происходит в течение секунд. В дальнейшей работе планируется использовать строгий квантовохимический потенциал. Как уже отмечалось, в работе [20] описано протекание обратной бифуркации, которая ответственна за отсутствие кластеризации во вращательных спектрах воды.

Список литературы

- [1] S.E. Lokshtanov, S.V.Ivanov, and A.A.Vigasin. *J. of Mol. Str.*, 1, 2004.
- [2] S.V.Petrov and S.E.Lokshtanov. *JETP*, 121, 2015.
- [3] Decius J. Wilson E. and Cross P. *Molecular vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational spectra*. N.Y. McGraw-Hill, 1955.
- [4] G.W.King. *J.Chem. Phys*, 15:820, 1947.
- [5] W.G.Harter and C.W.Patterson. *J. Chem. Phys*, 80:4241, 1984.
- [6] J. Makarewicz. *J. Chem. Phys.*, 108:469, 1998.
- [7] L.M.Pavlichenkov and B.I.Zhilinskii. *J.Chem. Phys.*, 100:339, 1985.
- [8] B.I.Zhilinskii and I.M.Pavluchenkov. *JETP*, 92:387, 1987.
- [9] I.N.Kozin and I.M.Pavluchenkov. *J.Chem.Phys.*, 104:4105, 1996.
- [10] Голдстейн Г. *Классическая механика*. Наука, 1975.
- [11] Лифшиц Е. Ландау Л. *Теоретическая физика. Том I. Механика*. Физматлит, 2007.
- [12] Гантмахер Ф. *Лекции по аналитической механике*. Наука, 1966.
- [13] S.V. Petrov. *Spec. Letters*, 26, 1993.
- [14] S.V.Petrov and K.M.Katsov. *Chem. Ph. Letters*, 246, 1995.
- [15] S.V. Petrov and B.M.Kozlovskii. *J. Mol. Spectrosc.*, 243, 2007.
- [16] S.Klee I.N. Kozin and P.Jensen. *J. Mol. Spectrosc.*, 158, 1993.
- [17] P.Jensen I.N.Kozin and O.Polanz. *J.Mol.Spectrosc.*, 180, 1996.
- [18] G.Osman P.Jensen and I.N.Kozin. *Adv. Ser. in Phys. Chem.*, 9, 1997.
- [19] I.N.Kozin and I.M.Pavluchenkov. *JETP*, 112:1239, 1997.
- [20] С.Е. Локштанов С.В. Петров. *Ж. физ. химии*, 76:1094, 2002.

А Теорема Донкина и угловой момент.

$$\begin{cases} \vec{\Omega} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{J}} \\ \vec{J} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{\Omega}} \end{cases}$$

Доказательство первого соотношения представляет собой чисто техническую процедуру, так что опустим его. Продемонстрируем один из возможных путей доказательства второго соотношения:

$$\vec{J} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{\Omega}} = \mathbb{A} \dot{\vec{q}} + \mathbb{I} \vec{\Omega}$$

Для этого рассмотрим вектора углового момента в лабораторной системе координат и, используя ортогональную матрицу \mathbb{S} , выразим его через $\vec{\Omega}$ и $\{\vec{R}_i\}$, представленные в подвижной системе координат:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sum_{i=1}^n m_i [\vec{r}_i \times \dot{\vec{r}}_i] \\ \dot{\vec{r}}_i &= \mathbb{S}^{-1} \left([\vec{\Omega} \times \text{vec} R_i] + \dot{\vec{R}}_i \right) \\ \vec{J} &= \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{r}_i \times \mathbb{S}^{-1} \left([\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + \dot{\vec{R}}_i \right) \right] = \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i [\vec{R}_i \times [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]] = \\ &= \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \mathbb{S}^{-1} \sum_i \left(R_i^2 \vec{\Omega} - (\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \vec{R}_i \right) = \mathbb{S}^{-1} \mathbb{A} \dot{\vec{q}} + \mathbb{I} \vec{\Omega} \end{aligned}$$

Умножая обе части на \mathbb{S} , приходим к искомому соотношению:

$$\vec{J} = \mathbb{S} \vec{J} = \mathbb{A} \dot{\vec{q}} + \mathbb{I} \vec{\Omega}$$

В Формулы Фробениуса

Рассмотрим блочную матрицу $\mathbb{U} = \begin{bmatrix} \mathbb{U}_{11} & \mathbb{U}_{12} \\ \mathbb{U}_{21} & \mathbb{U}_{22} \end{bmatrix}$, т.ч. $\mathbb{U}_{11} = \left(\mathbb{U}_{11}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots m \\ k=1\dots m}}$, $\mathbb{U}_{22} = \left(\mathbb{U}_{22}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots n \\ k=1\dots n}}$ — обратимые матрицы; $\mathbb{U}_{12} = \left(\mathbb{U}_{12}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots m \\ k=1\dots n}}$, $\mathbb{U}_{21} = \left(\mathbb{U}_{21}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots n \\ k=1\dots m}}$.

Положим $\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{V}_{11} & \mathbb{V}_{12} \\ \mathbb{V}_{21} & \mathbb{V}_{22} \end{bmatrix}$ — это обратная (справа) матрица для матрицы \mathbb{U} , то есть, матрица, удовлетворяющая следующему соотношению:

$$\mathbb{U} \mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{E}_{m \times m} & \mathbb{O}_{m \times n} \\ \mathbb{O}_{n \times m} & \mathbb{E}_{n \times n} \end{bmatrix}, \quad (12)$$

где $\mathbb{E}_{m \times m}$ — единичная матрица, $\dim \mathbb{E} = m \times m$
 $\mathbb{O}_{m \times n}$ — матрица, заполненная нулями, $\dim \mathbb{O} = m \times n$.

Соотношение (12) эквивалентно следующей системе:

$$\mathbf{U}_{11}\mathbf{V}_{11} + \mathbf{U}_{12}\mathbf{V}_{21} = \mathbf{E}_{m \times m} \quad (13)$$

$$\mathbf{U}_{11}\mathbf{V}_{12} + \mathbf{U}_{12}\mathbf{V}_{22} = \mathbf{O}_{m \times n} \quad (14)$$

$$\mathbf{U}_{21}\mathbf{V}_{11} + \mathbf{U}_{22}\mathbf{V}_{21} = \mathbf{O}_{n \times m} \quad (15)$$

$$\mathbf{U}_{21}\mathbf{V}_{12} + \mathbf{U}_{22}\mathbf{V}_{22} = \mathbf{E}_{n \times n} \quad (16)$$

Выразим из уравнений (14) и (15) \mathbf{V}_{12} и \mathbf{V}_{21} соответственно:

$$\mathbf{V}_{12} = -\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12}\mathbf{V}_{22}$$

$$\mathbf{V}_{21} = -\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21}\mathbf{V}_{11}$$

Подставляя полученные выражения в уравнения (13) и (16) и выражая \mathbf{V}_{11} и \mathbf{V}_{22} получаем:

$$\mathbf{V}_{11} = (\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1}$$

$$\mathbf{V}_{22} = (\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1}$$

Приходим к следующему виду матрицы \mathbf{V} :

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} (\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1} & -\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12}(\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1} \\ -\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21}(\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1} & (\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1} \end{bmatrix}$$

Интересный прием заключается в следующем. Мы нашли выражение для обратной (справа) матрицы, теперь найдем выражение для обратной (слева) матрицы $\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_{11} & \mathbf{Q}_{12} \\ \mathbf{Q}_{21} & \mathbf{Q}_{22} \end{bmatrix}$:

$$\mathbf{Q}\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{m \times m} & \mathbf{O}_{m \times n} \\ \mathbf{O}_{n \times m} & \mathbf{E}_{n \times n} \end{bmatrix}$$

Проводя аналогичные вычисления приходим к следующему виду матрицы \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} (\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1} & -(\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1}\mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1} \\ -(\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1}\mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1} & (\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1} \end{bmatrix}$$

Так как обратная слева матрица совпадает с обратной справа матрицей, то получаем следующие два тождества:

$$\begin{cases} \mathbf{V}_{12} = \mathbf{Q}_{12} \\ \mathbf{V}_{21} = \mathbf{Q}_{21} \end{cases} \implies \begin{cases} \mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12}(\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1} = (\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1}\mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1} \\ \mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21}(\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12}\mathbf{U}_{22}^{-1}\mathbf{U}_{21})^{-1} = (\mathbf{U}_{22} - \mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1}\mathbf{U}_{12})^{-1}\mathbf{U}_{21}\mathbf{U}_{11}^{-1} \end{cases}$$