Кафедра физической химии
Лаборатория строения и квантовой механики молекул

Исследование бифуркаций в трехатомных гидридах методом классических траекторий

Финенко Артем

Научный руководитель: Петров С.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова
Химический факультет

23/12/2016

Классический колебательно-вращательный гамильтониан I

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{r}_1{}', \cdots, \vec{r}_{\mathrm{n}}{}', \dot{\vec{r}}_1{}', \cdots, \dot{\vec{r}}_{\mathrm{n}}{}')$$

$$\vec{r}_i{}' = \vec{R} + \vec{r}_i$$

Переход в систему отсчета, связанную с центром масс

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{\mathrm{n\text{-}1}}, \dot{\vec{r}}_1, \cdots, \dot{\vec{r}}_{\mathrm{n\text{-}1}})$$

$$\vec{r}_i = \mathbb{S}\vec{R}_i$$

Переход в подвижную систему отсчета

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{R}_1, \cdots, \vec{R}_{\mathrm{n}}, \dot{\vec{R}}_1, \cdots, \dot{\vec{R}}_{\mathrm{n\text{-}1}}, \vec{\Omega})$$

$$\vec{R}_i = \vec{R}_i(q_1, \cdots, q_s)$$

Переход к обобщенным координатам

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_{\mathrm{s}}, \dot{\vec{q}}_1, \cdots, \dot{\vec{q}}_{\mathrm{s}}, \vec{\Omega})$$

Классический колебательно-вращательный гамильтониан II

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_s, \dot{\vec{q}}_1, \cdots, \dot{\vec{q}}_s, \vec{\Omega})$$

Теорема Донкина

$$\begin{cases} \mathbf{J} = \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \boldsymbol{\Omega}} \\ \mathbf{p} = \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \end{cases}$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_s, \vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_s, \vec{J})$$

Полная система динамических уравнений

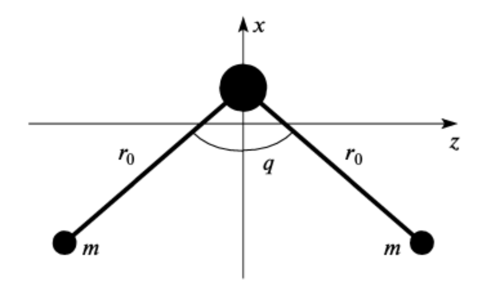
$$\begin{cases} \dot{\mathbf{p}} = \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \\ \dot{\mathbf{q}} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \\ \dot{\mathbf{J}} = \left[\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{J}} \times \mathbf{J}\right] = 0 \end{cases}$$

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

$J = \text{const}$

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

Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы



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

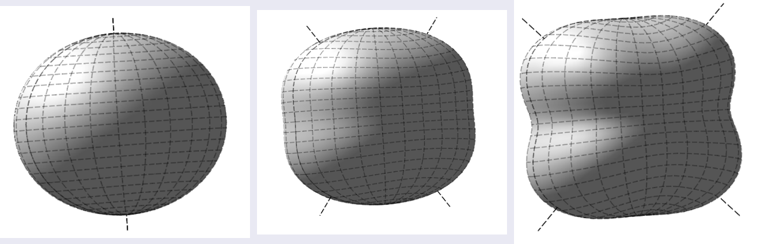
Концепция поверхности вращательной энергии

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}\right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} = 0 \\ \left(\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}\right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} = 0 \end{cases} \implies \quad \mathcal{H}_r = \mathcal{H}\left(\mathbf{q}_e, \mathbf{p}_e, \mathbf{J}\right)$$

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{4I_0}\left[\left(\sqrt{V_+ + J_z^2} + \sqrt{V_- + J_x^2}\right)^2 + J_y^2\right]$$

ПВЭ для модели с деформационной степенью свободы

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



(a) J = 10 (b) J=30 (c) J=50

Система динамических уравнений для модельной системы

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