

# Исследование бифуркаций в трехатомных гидридах методом классических траекторий

Финенко А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

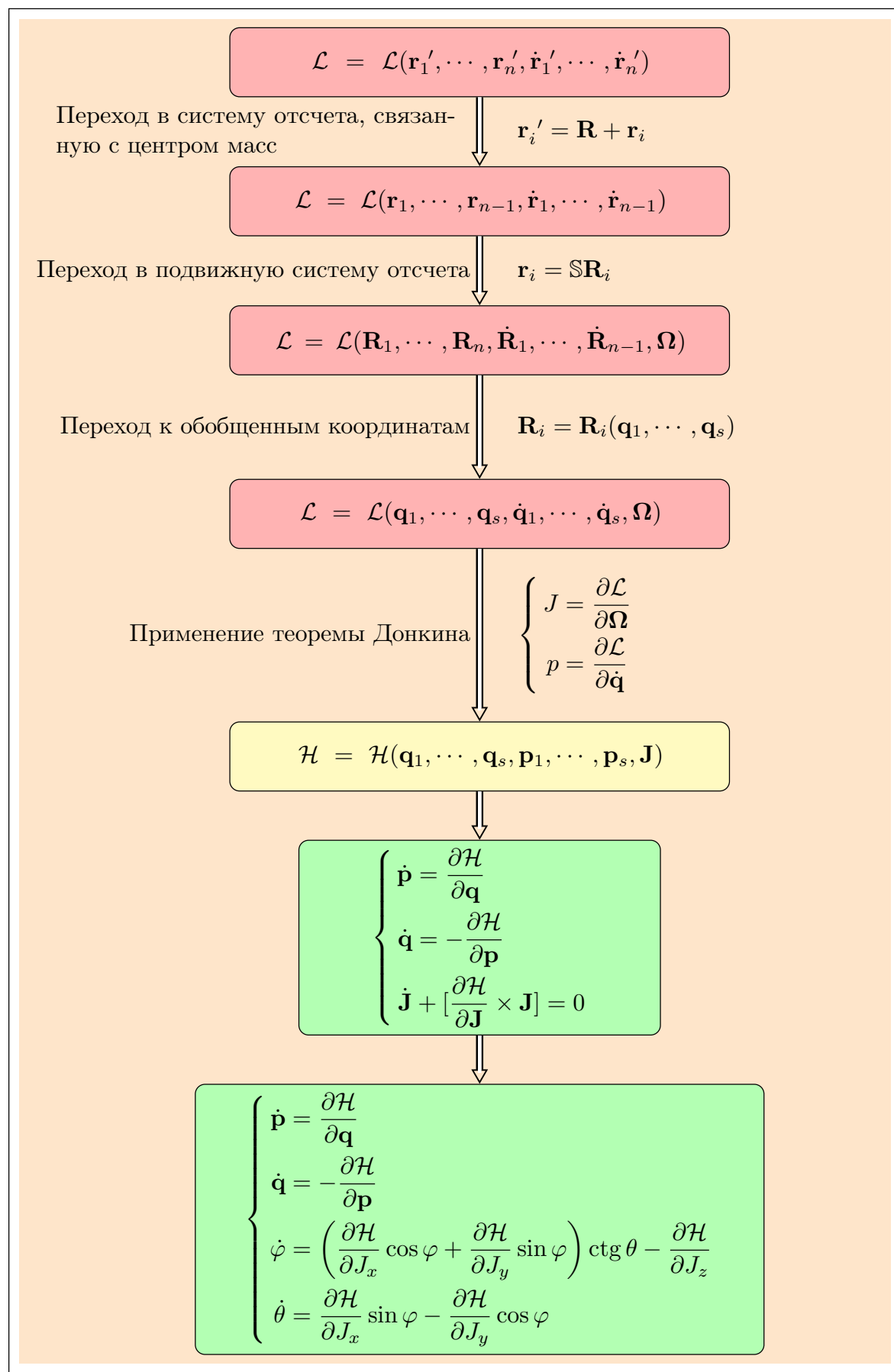


## Введение

Для подавляющего количества задач, решаемых в области теоретической молекулярной спектроскопии, в последнее время применяются методы, основанные на квантовом рассмотрении. Однако, несмотря на значительные вычислительные мощности, доступные в наше время, существуют задачи, в которых квантовое рассмотрение не представляется возможным. Существует класс задач, при решении которых методы классической механики успешно конкурируют как с квантовыми вычислениями, так и с методами молекулярной динамики. Особенно методы классической механики зарекомендовали себя в задачах описания вращения молекулярных систем в условиях сильного колебательно-вращательного взаимодействия. Помимо прочего, классическое рассмотрение может дать лучшее понимание квантовых явлений, происходящих в рамках рассматриваемой задачи. В данной работе изучается вращение трехатомных гидридов в условиях сильного колебательно-вращательного взаимодействия.

## Метод анализа колебательно-вращательной динамики

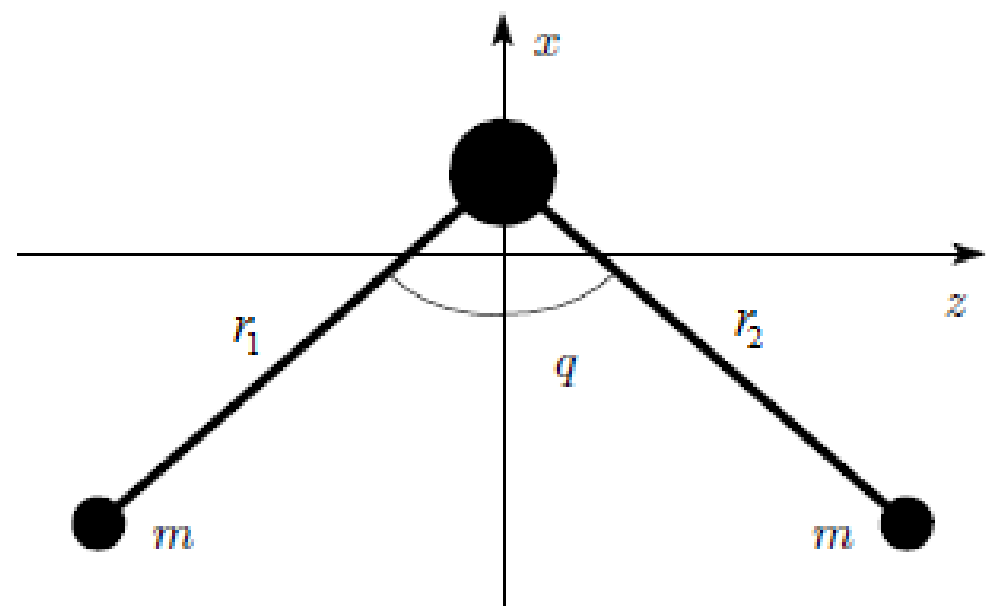
Для получения точного колебательно-вращательного гамильтониана использовалась следующая схема.



Первым шагом является получение лагранжиана системы в лабораторной системе координат. Стандартная процедура выделения центра масс позволяет сократить количество переменных. Переход от лабораторной системы отсчета к подвижной системе может быть осуществлен при помощи трех последовательных поворотов на углы Эйлера.

Применяя теорему Донкина переходим гамильтониану системы в подвижной системе отсчета. Полной системой динамических уравнений называют совокупность  $2s$  уравнений Гамильтона и двух обобщенных уравнений Эйлера. Углы  $\theta, \varphi$  описывают двумерное подпространство вращательной задачи в  $(2s + 2)$ -мерном фазовом пространстве колебательно-вращательной задачи.

## Модельные системы



В качестве первой системы была рассмотрена простейшая модель симметричной трехатомной молекулы  $H_2X$ . В первом приближении расстояние между легкими атомами и центральным атомом положим фиксированным. Таким образом, колебательная динамика молекулярной системы сводится к колебанию деформационного типа. В качестве потенциала, описывающего деформационное колебание, был взят потенциал Пенля-Теллера.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2I_0} \left( \frac{J_x^2}{1 - \sin q} + \frac{J_y^2}{2} + \frac{J_z^2}{1 + \sin q} \right) + \frac{p^2}{I_0} + V, \quad I_0 = mr_0^2 \quad (1)$$
$$V = \frac{1}{2I_0} \left( \frac{V}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right), \quad V_{\pm} = \frac{1}{4} I_0^2 \omega_0^2 (1 \pm \cos q_0)^2$$

Вторая модель представляет собой полноразмерную модель трехатомного гидрида, претерпевающего два валентных и деформационное колебания. Для описания валентного колебания использовался гармонический потенциал и реалистический потенциал Морзе.

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

## Концепция поверхности вращательной энергии

Поверхность вращательной энергии представляет собой двумерную поверхность. Величина вращательной энергии откладывается в направлении вектора углового момента относительно молекулярно-фиксированной системы координаты (при фиксированном  $J$ ). Концепция ПВЭ позволяет описать вращательную динамику молекулярной системы с точки зрения модели "мягкого тела".

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} = \vec{0} \\ \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} = \vec{0} \end{cases} \quad (3)$$

При фиксированном  $\vec{J}$  внутренние координаты находят некоторое новое равновесное состояние ( $\mathbf{q}_e$ , система (3)), определяемое величиной центробежных сил. В рамках данного описания внутримолекулярные колебания отсутствуют и молекула вращается вокруг фиксированной в пространстве оси.

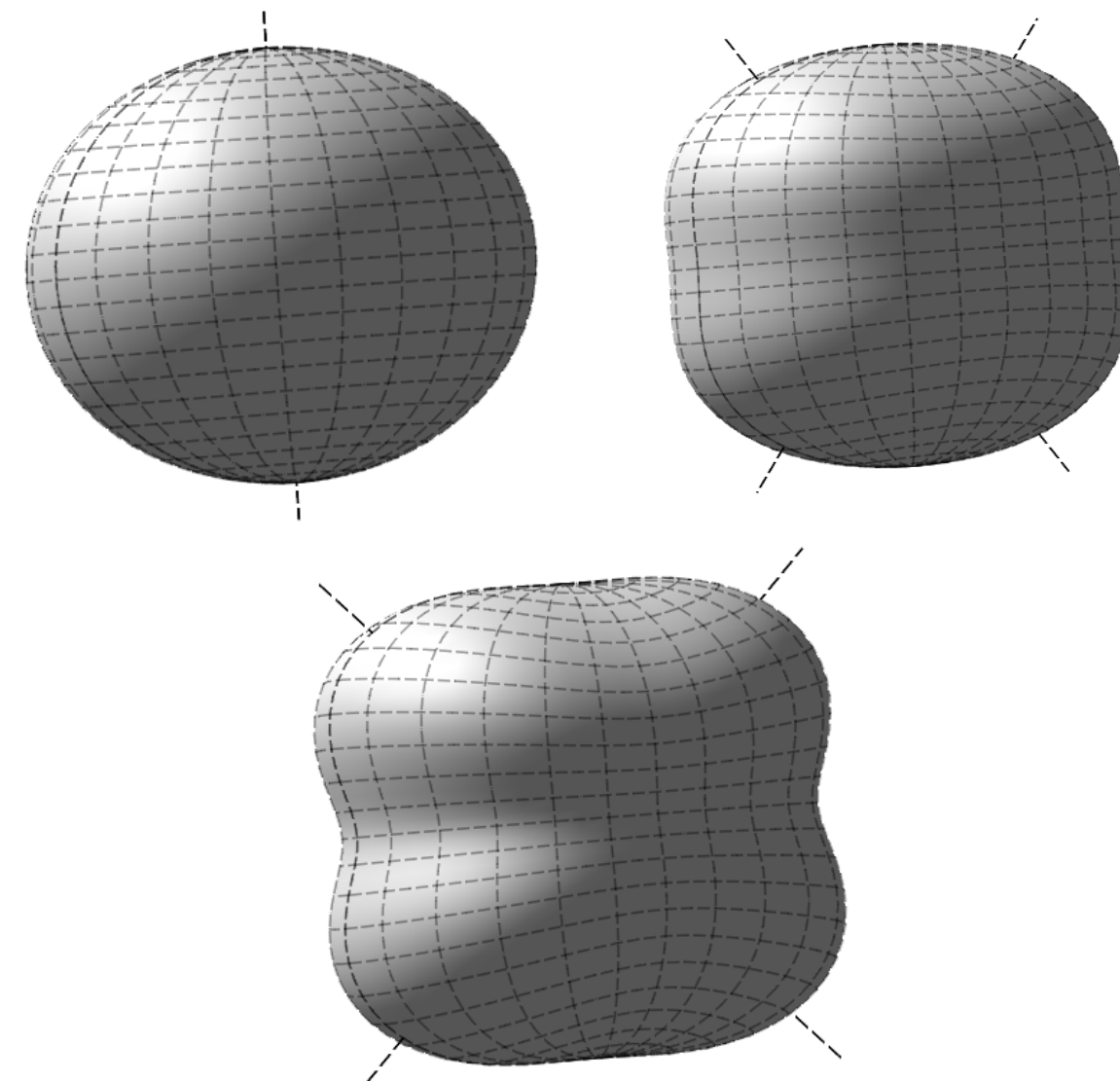


Рис. 1: Перестройка поверхности вращательной энергии  $H_2O$  при увеличении  $J$ :  $J = 10, 30, 50$ .

При малых значениях момента ПВЭ имеет две устойчивые оси вращения  $Oz, Oy$  и одну неустойчивую ось, проходящую через пару симметричных седловых точек. Таким образом, на ПВЭ имеется два типа прецессионных движений вектора  $\mathbf{J}$ . Анализ стационарных точек показывает, что перестройка ПВЭ наступает при достижении критического значения  $J$ :  $J_{cr.} = \sqrt{V_- - V_+} = I_0 \omega_0 \sqrt{|\cos q_0|}$ . При перестройке поверхности две точки максимума теряют свою устойчивость и становятся седловыми точками, одновременно с этим возникают четыре новых точки максимума с координатами  $(\theta_e, 0), (\theta_e, \pi), (\pi - \theta_e, 0), (\pi - \theta_e, \pi)$ , где  $\theta_e = \frac{1}{2} \arcsin \left( \frac{V_- - V_+}{J^2} \right)$ .

## Фазовые траектории

С ростом полной колебательно-вращательной энергии влияние колебательной подсистемы на вращение молекулы не может быть учтено в рамках концепции ПВЭ. Система динамических уравнений, полученная для гамильтониана (1), выглядит следующим образом:

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

Фазовые траектории вращательной подзадачи описывают динамику конца вектора  $\mathbf{J}$ . Ниже представлена серия фазовых траекторий основного колебательного состояния с разными значениями  $J$ .

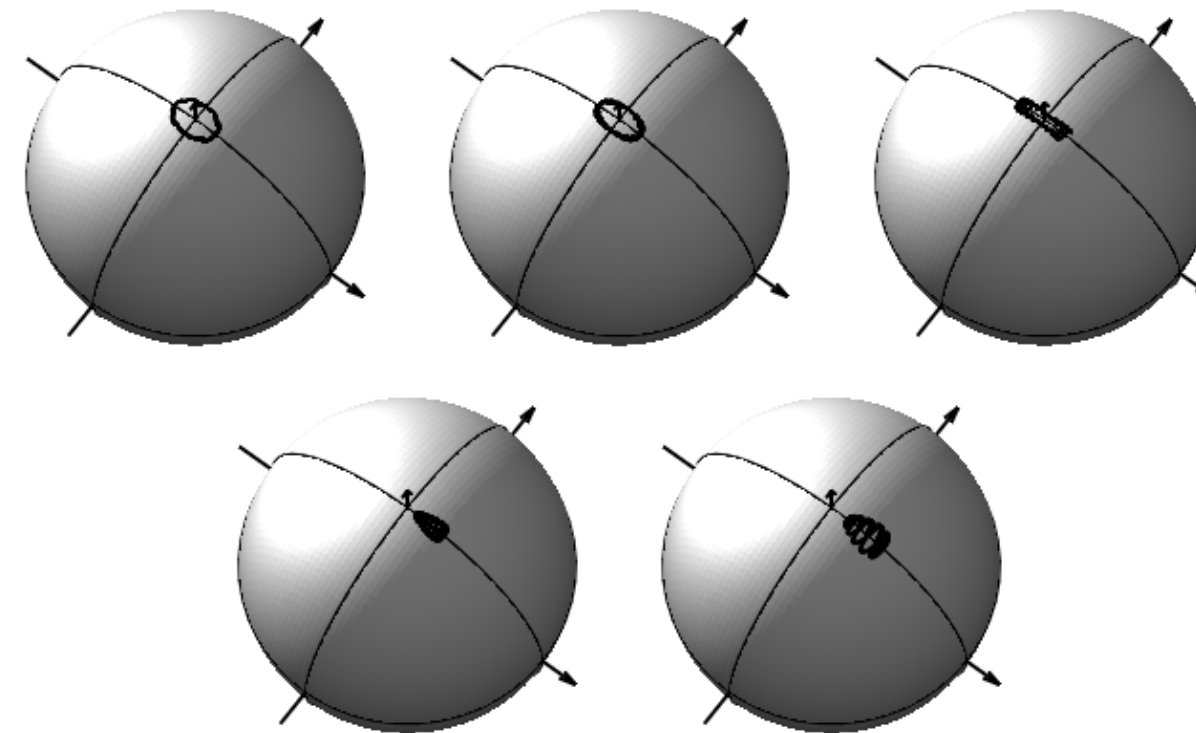


Рис. 2: Динамика вектора углового момента модельной системы с деформационной степенью свободы в основном колебательном состоянии. Начальные параметры системы: **первый ряд** :  $\Phi_0 = 0, \Theta_0 = 0.15, J = 10, 15, 20$  (до бифуркации); **второй ряд** :  $\Phi_0 = 0, \Theta_0 = 0.15, J = 21, 22$  (после бифуркации);

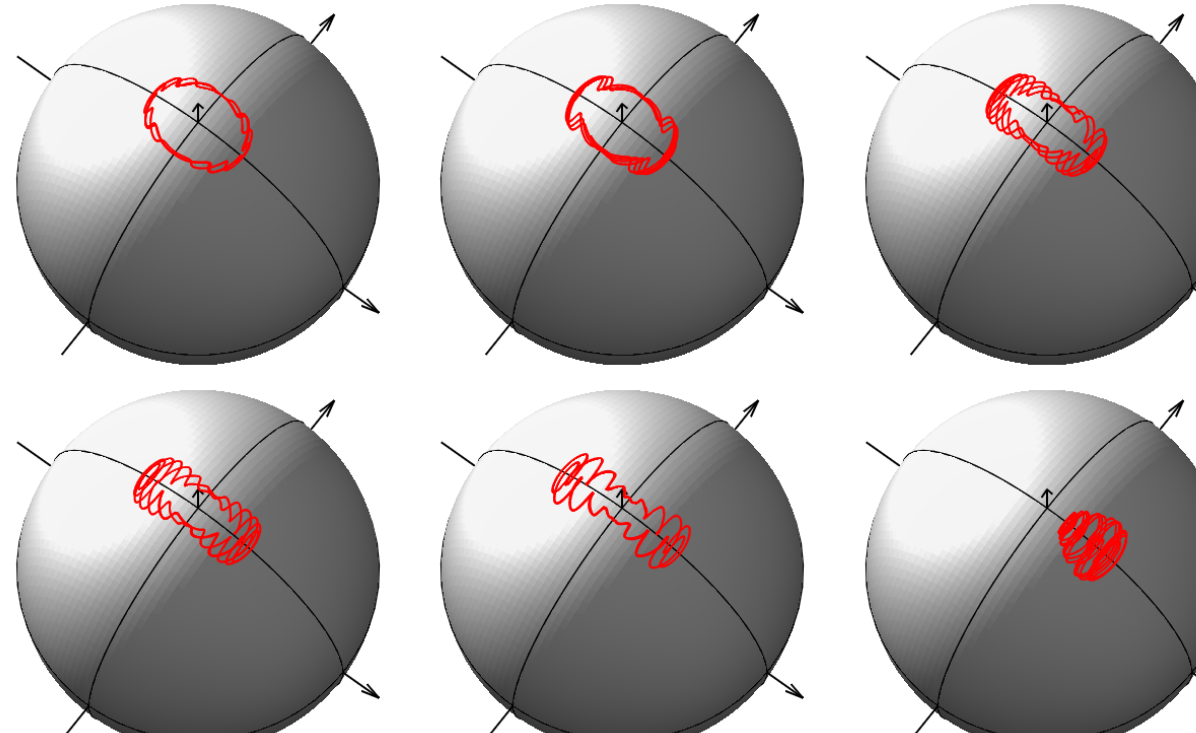


Рис. 3: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом гармонического типа в основном колебательном состоянии  $n = 0, n_1 = 0, n_2 = 0$ . Модуль вектора углового момента:  $J = 10, 15, 20, 22, 24, 26$ .

При малых значениях момента фазовая траектория имеет достаточно сложный профиль, значительно отличающийся от эллиптического прецессионного профиля, наблюдаемого для модели с единственной деформационной степенью свободы. С ростом  $J$  выделяются циклические структуры в окрестности тех положений, где ожидается возникновение новых устойчивых осей вращения, однако лишь при достижении значительно более высокого значения момента ( $J = 26$ ) происходит локализация траектории вокруг новой устойчивой оси.

## Выводы

- Описан метод получения точного колебательно-вращательного гамильтониана
- Получены гамильтонианы для одномерной и полномерной моделей трехатомного гидрида
- Описана бифуркация в рамках концепции поверхности вращательной энергии
- Получены решения полной системы динамических уравнений и описана бифуркация в фазовом пространстве вращательных траекторий