

Оглавление

Введение	2
1. Различные подходы к проблеме колебательно-вращательного взаимодействия	2
2. Описание метода.....	2
2.1 Уравнения Эйлера для вращения твердого тела	2
2.2 Изменение вектора углового момента произвольного тела	2
2.3 Связь между моментом импульса и угловой скоростью в формализме Гамильтона. Эффективная вращательная функция Гамильтона	2
2.4 Упрощение задачи: переход к сферическим углам.....	2
3. Применение метода.....	2
3.1 Жесткий волчок	2
3.2 Тетраэдрическая молекула A_4.....	2
4. Заключение	2
5. Список литературы.....	2

Введение

Сегодня колебательно-вращательная спектроскопия используется в самых разных фундаментальных и прикладных областях науки. Колебательно-вращательные спектры дают информацию о структуре молекул, энергетических барьерах внутреннего вращения, позволяют понять природу слабых межмолекулярных взаимодействий, находят широкое применение в химической кинетике, радиоастрономии: при изучении атмосфер планет и определении химического состава межзвездного вещества. Также данный вид спектроскопии применяется для контроля состава атмосферы Земли, расчета теплового баланса в двигателях внутреннего сгорания и для решения многих других прикладных задач.

Вращательное движение молекул во многом определяет тонкую структуру колебательно-вращательных спектров, поэтому для извлечения полезной информации из спектральных данных необходимо уметь теоретически описывать вращение молекул. Для реальных систем эта задача оказывается достаточно сложной, так как вращение молекулы как целого оказывается взаимосвязано с различными типами внутримолекулярного движения. На сегодняшний день разработано несколько методов решения подобных задач, однако все они имеют определенные ограничения и не всегда могут дать ответ на все интересующие ученого вопросы. Поэтому разработка новых методов описания вращательной динамики реальных молекул не теряет своей актуальности.

1. Различные подходы к проблеме колебательно-вращательного взаимодействия

В рамках квантовой механики теоретическое описание колебательно-вращательных спектров можно получить, решая уравнение Шрёдингера, в котором Гамильтониан может включать операторы координат, импульсов и моментов импульсов ядер¹ $H = H(\hat{q}, \hat{p}, \hat{J})$.

Первым методом решения этой задачи, возникшем практически одновременно с квантовой механикой, был метод Ван Флека, предложенный им уже в 1929 году [1]. Этот метод был разработан для двухатомных молекул и основан на теории возмущений. В качестве невозмущенного гамильтониана использовался гамильтониан жесткого волчка, а оператор возмущения включал проекции углового момента на оси перпендикулярные оси симметрии C_2 молекулы. В спектрах некоторых двухатомных гидридов и гомоядерных молекул, происходит расщепление полос в дублеты вследствие колебательно-вращательного взаимодействия. Величина этого расщепления, рассчитанная по методу Ван Флека при разных значениях полного углового момента J , хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой.

В последовавших за работой Ван Флека исследованиях также использовалась теория возмущений. В статье Говарда и Вильсона [2], вышедшей в 1936 году, рассматривалось колебательно-вращательное взаимодействие в многоатомных молекулах. Авторы получили точный ядерный гамильтониан на основе принципа соответствия из классической функции Гамильтона для нежесткого («полужесткого») ассиметричного волчка и рассматривали слагаемые отличающие его от гамильтониана жесткого волчка как возмущение. В работе Нильсена [3] на основе теории возмущений второго порядка было предложено вековое уравнение для поиска колебательно-вращательных уровней энергии нежестких молекул. Также был найден более

¹ В данной работе предполагается, что движение электронов отделено от движения ядер.

оптимальный путь решения для молекул с орторомбической симметрией. В одной из последующих публикаций Уотсон [4], упростил гамильтониан, полученный на основе классической функции Гамильтона для нежесткого волчка Говардом и Вильсоном, а вместе с ним и оператор возмущения. Сегодня теоретическое описание колебательно-вращательных спектров с использованием теории возмущений математически оформлено в терминах неприводимых тензорных операторов и часто позволяет обрабатывать спектры высокого разрешения с экспериментальной точностью [5].

С увеличением полного углового момента величина возмущения растет, поэтому при высоких значениях квантового вращательного числа J методы, основанные на теории возмущений, плохо согласуются с экспериментом. Так не один из подобных методов не предсказывает резких качественных изменений во вращательном мультиплете при росте J выше некоторого критического значения или присутствия более чем двукратных кластеров близко лежащих уровней даже при малых J . Между тем эти явления действительно наблюдаются в спектрах трехатомных гидридов (H_2S , H_2Se , H_2Te) [6]. Для их описания в рамках квантовой механики применяют методы, основанные на вариационном принципе. При этом часто используют гамильтониан в форме Уотсона, а для трехатомных молекул базисный набор MORBID (Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics) [6-8].

Все упомянутые выше подходы к проблеме колебательно-вращательного взаимодействия, основанные на приближенных методах квантовой механики, позволяют получить совокупность уровней энергии вращательного мультиплета, но не дают при этом никакого качественного объяснения наблюдаемым явлениям. Для того чтобы качественно интерпретировать экспериментальные факты необходимо рассмотрение в рамках классической механики.

Эта работа посвящена методу описания вращательной динамики нежестких молекул, использующему классико-механический подход. Далее будет дано подробное описание метода и примеры его применения.

2. Описание метода

2.1 Уравнения Эйлера для вращения твердого тела

Известно, что вращательное движение свободного твердого тела описывается уравнениями Эйлера:

$$\begin{cases} I_x \frac{d\Omega_x}{dt} + (I_z - I_y)\Omega_z\Omega_y = 0 \\ I_y \frac{d\Omega_y}{dt} + (I_x - I_z)\Omega_x\Omega_z = 0 \\ I_z \frac{d\Omega_z}{dt} + (I_y - I_x)\Omega_x\Omega_y = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Где $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$ – проекции вектора угловой скорости на оси подвижной системы координат (далее ПСК), жестко связанной с телом, I_x, I_y, I_z – главные моменты инерции тела. Используя связь между компонентами вектора момента импульса и угловой скорости - $J_\alpha = I_\alpha \cdot \Omega_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$), можно переписать уравнения Эйлера в виде:

$$\begin{cases} \frac{dJ_x}{dt} + \frac{(I_z - I_y)}{I_z I_y} J_z J_y = 0 \\ \frac{dJ_y}{dt} + \frac{(I_x - I_z)}{I_x I_z} J_x J_z = 0 \\ \frac{dJ_z}{dt} + \frac{(I_y - I_x)}{I_x I_y} J_x J_y = 0 \end{cases} \quad (2)$$

При свободном вращении твердого тела модуль вектора момента импульса остается постоянным, однако, с точки зрения наблюдателя в ПСК направление этого вектора меняется. Направление в трехмерном пространстве можно задать двумя углами сферической системы координат – φ и θ . Тогда проекции углового момента на оси ПСК можно выразить следующим образом:

$$\begin{cases} J_x = J \cdot \cos\varphi \sin\theta \\ J_y = J \cdot \sin\varphi \sin\theta \\ J_z = J \cdot \cos\theta \end{cases} \quad (3)$$

Подставляя эти выражение в систему (1), получим:

$$\begin{cases} -\dot{\varphi} \times \sin\varphi \sin\theta + \dot{\theta} \cos\varphi \cos\theta + pJ^2 \times \sin\varphi \sin\theta \cos\theta = 0 \\ \dot{\varphi} \times \cos\varphi \sin\theta + \dot{\theta} \times \sin\varphi \sin\theta + qJ^2 \times \cos\varphi \sin\theta \cos\theta = 0 \\ -\dot{\theta} \times \sin\theta + rJ^2 \times \cos\varphi \sin\varphi \sin^2\theta = 0 \end{cases}$$

где $p = \frac{(I_z - I_y)}{I_z I_y}$, $q = \frac{(I_x - I_z)}{I_x I_z}$, $r = \frac{(I_y - I_x)}{I_x I_y}$.

Домножим второе уравнение на $\cos\varphi$ и вычтем из него первое, домноженное на $\sin\varphi$, произведя упрощения, окончательно получим:

$$\begin{cases} \dot{\varphi} \times \sin\theta + J^2 \times \sin\theta \cos\theta (q \cos^2\varphi - p \sin^2\varphi) = 0 \\ \dot{\theta} \times \sin\theta - rJ^2 \times \cos\varphi \sin\varphi \sin^2\theta = 0 \end{cases} \quad (4)$$

(сокращать на $\sin(\theta)$ тут нельзя, так как можно потерять решение $\sin(\theta)=0$)

Таким образом, получилось упростить задачу, заменив систему трех уравнений Эйлера двумя дифференциальными уравнениями на φ и θ . Получив зависимости $\varphi(t)$ и $\theta(t)$ легко по формулам (3) найти $J_x(t), J_y(t), J_z(t)$.

2.2 Изменение вектора углового момента произвольного тела

Пусть дано произвольное (необязательно твердое) тело, которое вращается свободно. Рассмотрим, как изменится выражение для закона сохранения момента импульса при переходе к ПСК. В лабораторной системе координат имеем:

$$\frac{dj}{dt} = 0 \quad (5)$$

(жирным шрифтом отмечаем векторные величины, прописными и строчными буквами будем обозначать один и тот же вектор, координаты которого записаны в подвижной или неподвижной системе координат соответственно). Пусть \mathbf{S} - матрица ортогонального преобразования, связывающего базис ПСК с базисом неподвижной системе координат (далее НСК). Тогда легко показать, что $\dot{\mathbf{S}}\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{A}$, где \mathbf{A} – кососимметричная матрица, элементами которой являются компоненты вектора угловой скорости.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix}$$

Из вида матрицы \mathbf{A} сразу следует: $\mathbf{A}\mathbf{r} = [\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}]$, где \mathbf{r} - любой вектор, координаты, которого записаны в базисе НСК. Используя вышеизложенное, можем записать следующую цепочку равенств:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\mathbf{j}}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{S}\mathbf{J}) = \dot{\mathbf{S}}\mathbf{J} + \mathbf{S}\dot{\mathbf{J}} = \dot{\mathbf{S}}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{j} + \mathbf{S}\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{A}\mathbf{j} + \mathbf{S}\dot{\mathbf{J}} = [\boldsymbol{\omega}, \mathbf{j}] + \mathbf{S}\dot{\mathbf{J}} = \\ &= [\mathbf{S}\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{S}\mathbf{J}] + \mathbf{S}\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{S}([\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{J}] + \dot{\mathbf{J}}) \end{aligned}$$

тут также было использовано, что для любого вектора \mathbf{r} верно: $\mathbf{r} = \mathbf{S}\mathbf{R}$. \mathbf{S} – матрица ортогонального преобразования – не вырождена, поэтому из приведенной цепочки равенств мы получаем следующее уравнение:

$$\dot{\mathbf{J}} + [\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{J}] = 0 \quad (6)$$

Таким образом, уравнение (6) является выражением для закона изменения момента импульса в ПСК и справедливо для любой свободной системы материальных точек. В случае твердого тела при наличии простой связи компонент вектора момента импульса и угловой скорости $J_\alpha = I_\alpha \Omega_\alpha$ векторное уравнение (6) эквивалентно системе трех уравнений Эйлера относительно трех переменных. В случае же произвольного тела, связь между \mathbf{J} и $\boldsymbol{\Omega}$ неизвестна и не позволяет сократить количество переменных с шести до трех, поэтому система уравнений (6) оказывается неопределенной.

Путь решения этой проблемы можно найти, воспользовавшись формализмом Гамильтона.

2.3 Связь между моментом импульса и угловой скоростью в формализме Гамильтона. Эффективная вращательная функция Гамильтона

Согласно теореме Донкина, связь между \mathbf{J} в формализме Гамильтона и $\boldsymbol{\Omega}$ в формализме Лагранжа дается соотношениями² [5]:

$$\frac{\nabla L}{\nabla \boldsymbol{\Omega}} = \mathbf{J}$$

$$\frac{\nabla H}{\nabla \mathbf{J}} = \boldsymbol{\Omega} \quad (7)$$

Соотношение (7) могло бы позволить сократить количество переменных в уравнениях Эйлера, если бы функция Гамильтона зависела только от компонент момента импульса. Достичь этого можно, построив эффективную вращательную функцию Гамильтона $H(\mathbf{J})$, в которой неявно учтена зависимость от всех остальных динамических переменных. Разработано несколько способов построения таких эффективных функций. Более подробно с ними можно ознакомиться, например, в [9].

Подставив выражение для угловой скорости (7) в уравнение (6) получим:

$$\dot{\mathbf{J}} + \left[\frac{\nabla H_{eff}(\mathbf{J})}{\nabla \mathbf{J}}, \mathbf{J} \right] = 0 \quad (8)$$

или в проекциях на оси ПСК:

² Однако, то, что вектор $\mathbf{J} = \sum_i [\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i]$, где \mathbf{p}_i - гамильтоновы импульсы, равен производной функции Лагранжа по вектору угловой скорости не является аксиомой и нуждается в доказательстве.

$$\begin{cases} \dot{J}_x + \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_y} \times J_z - \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_z} \times J_y = 0 \\ \dot{J}_y + \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_z} \times J_x - \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_x} \times J_z = 0 \\ \dot{J}_z + \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_x} \times J_y - \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_y} \times J_x = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Полученная система трех дифференциальных уравнений содержит три независимых переменных. Решив ее, мы найдем J_x , J_y и J_z как функции времени. Уравнения (9) по виду похожи на уравнения (2) и могут быть названы обобщенными уравнениями Эйлера.

2.4 Упрощение задачи: переход к сферическим углам

Как уже было отмечено при рассмотрении уравнений Эйлера для твердого тела (см. п. 2.1) при сохранении момента импульса системы возможен переход от переменных J_x, J_y, J_z к переменным φ и θ , определенным как углы сферической системы координат с началом в центре масс системы. Производя замену по формулам (3), в уравнениях (9) получим:

$$\begin{cases} -\dot{\varphi} \times J \sin \varphi \sin \theta + \dot{\theta} \times J \cos \varphi \cos \theta + J \times \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_y} \times \cos \theta - J \times \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_z} \times \sin \varphi \sin \theta = 0 \\ \dot{\varphi} \times J \cos \varphi \sin \theta + \dot{\theta} \times J \sin \varphi \cos \theta + J \times \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_z} \times \cos \varphi \sin \theta - J \times \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_x} \times \cos \theta = 0 \\ -\dot{\theta} \times J \sin \theta + J \times \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_x} \times \sin \varphi \sin \theta - J \times \frac{\mathbb{H}_{eff}}{\mathbb{J}_y} \times \cos \varphi \sin \theta = 0 \end{cases}$$

Частные производные эффективной функции Гамильтона по компонентам вектора момента импульса здесь рассматриваются как функции углов φ и θ .

Производя ряд преобразований аналогичных тем, что привели нас к системе (4) и отделив случай $\sin \theta = 0$, получим окончательно:

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{\varphi} &= \frac{H_{eff}}{J_x} \cos \varphi + \frac{H_{eff}}{J_y} \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta - \frac{H_{eff}}{J_z} \\ \dot{\theta} &= \frac{H_{eff}}{J_x} \sin \varphi - \frac{H_{eff}}{J_y} \cos \varphi \\ 0 &= \frac{H_{eff}}{J_x} \cos \varphi + \frac{H_{eff}}{J_y} \sin \varphi \\ \sin \theta &= 0 \end{aligned} \right. \quad (10)$$

В случае, когда вторая система совместима – одно из решений $\theta = \frac{\pi}{2}$, " φ .

Каждое решение системы (10) $\{\varphi(t), \theta(t)\}$ параметрически задает некоторую траекторию в фазовом пространстве вращательной задачи, которое представляет собой сферу радиуса J . Именно вдоль этих траекторий может двигаться конец вектора J при вращении тела.

Хотя данное описание является чисто классическим, оно дает представление о совокупности квантовых вращательных уровней энергии (вращательном мультиплете) при фиксированном квантовом числе J . Чтобы получить это представление, нужно некоторым способом (смотри, например, [10]) выбрать среди полученных траекторий $2J+1$, соответствующих возможным дискретным значениям проекции вектора J . Подобное рассмотрение позволяет качественно объяснить структуру вращательного мультиплета, интерпретировать наблюдаемые спектрально явления на уровне классической механики.

В общем случае система (10) нерешаема в аналитических функциях, однако, часто ее решение и не требуется. Важную информацию о структуре вращательного мультиплета могут дать стационарные точки этой системы уравнений, то есть точки, в которых $\dot{\varphi} = 0, \dot{\theta} = 0$.

Для поиска стационарных точек необходимо решить систему:

$$\left[\begin{cases} 0 = \frac{H_{eff}}{J_x} \cos \varphi + \frac{H_{eff}}{J_y} \sin \varphi \times \operatorname{ctg} \theta - \frac{H_{eff}}{J_z} \\ 0 = \frac{H_{eff}}{J_x} \sin \varphi - \frac{H_{eff}}{J_y} \cos \varphi \\ \left\{ \begin{aligned} 0 &= \frac{H_{eff}}{J_x} \cos \varphi + \frac{H_{eff}}{J_y} \sin \varphi \\ \sin \theta &= 0 \end{aligned} \right. \end{cases} \quad (11)$$

Чтобы определить тип получаемых стационарных точек необходимо установить поведение фазовых траекторий в их близкой окрестности. Для этого можно воспользоваться методом линеаризации, тогда задача определения типа стационарных точек сводится к расчету элементов следующей матрицы:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial \varphi}(\varphi_s, \theta_s) & \frac{\partial P}{\partial \theta}(\varphi_s, \theta_s) \\ \frac{\partial Q}{\partial \varphi}(\varphi_s, \theta_s) & \frac{\partial Q}{\partial \theta}(\varphi_s, \theta_s) \end{pmatrix} \quad (12)$$

где $P(\varphi, \theta)$ и $Q(\varphi, \theta)$ - равны правым частям первых двух уравнений системы (10), а φ_s и θ_s – стационарные значения сферических углов. Легко показать, что тип стационарной точки однозначно определяется следом и определителем матрицы (12) (подробнее об этом см. [11] и п.3).

3. Применение метода

3.1 Жесткий волчок

В качестве простейшего примера применения нашего метода рассмотрим задачу о вращении жесткого асимметричного волчка. Общеизвестно, что для жесткого волчка существует точная вращательная функция Гамильтона:

$$H_{eff}(\mathbf{J}) = H = A \times J_x^2 + B \times J_y^2 + C \times J_z^2 \quad (13) \\ (A > B > C)$$

где A , B и C – вращательные постоянные. Подставляя (13) в (11) и, записывая производные функции Гамильтона по компонентам момента через сферические углы, используя (3), получим:

$$\left[\begin{cases} 2 \times J(A - B) \cos \varphi \sin \varphi \sin \theta = 0 \\ 2 \times J \cos \theta (\cos^2 \varphi (A - B) + B - C) = 0 \\ \sin \theta \neq 0 \\ 2 \times J \sin \theta (\cos^2 \varphi (A - B) + B) = 0 \\ \sin \theta = 0 \end{cases} \right. \quad (14)$$

откуда сразу же находим следующие решения:

- 1) $\varphi = 0, \pi$; $\theta = \frac{\pi}{2}$
- 2) $\varphi = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$; $\theta = \frac{\pi}{2}$
- 3) " φ ; $\theta = 0, \pi$

Решения 1) соответствуют положительному ($\varphi = 0$) и отрицательному ($\varphi = \pi$) направлениям оси x , решения 2) соответствуют двум направлениям на оси y , а решения 3) оси z . Таким образом, положения устойчивых осей вращения асимметричного волчка, полученные рассматриваемым методом совпадают с общеизвестными.

Чтобы определить тип найденных стационарных решений, для каждого из стационарных значений сферических углов φ_s , θ_s были рассчитаны след и определитель матрицы A (12), где P и Q равнялись левым частям первых двух уравнений из (14). Полученные результаты резюмированы в таблице 1.

Таблица 1

Определение типа стационарных точек в задаче о жестком волчке

φ_s, θ_s	$-\text{Tr}A$	$\det A$	Тип стационарной точки
$\varphi = 0, \pi$; $\theta = \frac{\pi}{2}$	0	$4(A-C)^2(A-B)$	Центр

$\varphi = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}; \theta = \frac{\pi}{2}$	0	$-4(B-C)J^2(A-B)$	Седло
" $\varphi; \theta = 0, \pi^3$	0	$4(A-C)J^2(A-B)$	Центр

Поведение траекторий конца вектора \mathbf{J} в окрестности стационарных точек типа центр и седло показано на рис.1.

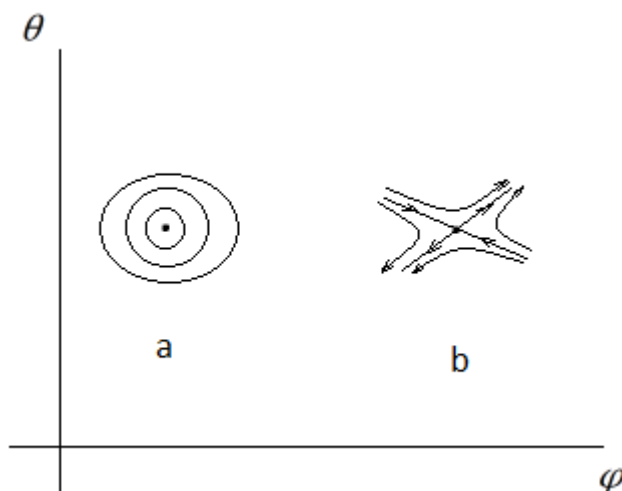


Рис.2 Поведение траекторий конца вектора \mathbf{J} в окрестности стационарных точек типа центр (a) и седло (b).

Точка типа центр устойчива, но не является аттрактором (см. [12]), траектории в ее окрестности замкнуты. Точка типа седло не устойчива: малого воздействия на систему достаточно, чтобы вывести ее из такого стационарного состояния. Таким образом, можно заключить, что вращение вокруг осей с наименьшим и наибольшим моментом инерции (x и z), устойчиво. Вращение же вокруг оси с промежуточным моментом инерции не устойчиво, что также согласуется с общеизвестными свойствами вращения жесткого волчка.

3.2 Тетраэдрическая молекула A_4

³ При введенных обычным образом сферических координатах, когда действуют соотношения (3) не удастся определить тип стационарной точки методом линеаризации при $\theta=0$, так как φ в этом случае не определен. Чтобы избежать этой проблемы, следует ввести сферические координаты альтернативным образом, например, отсчитывая угол θ от оси x , а угол φ от оси y .

Введем оси подвижной системы координат молекулы как показано на рис. 2:

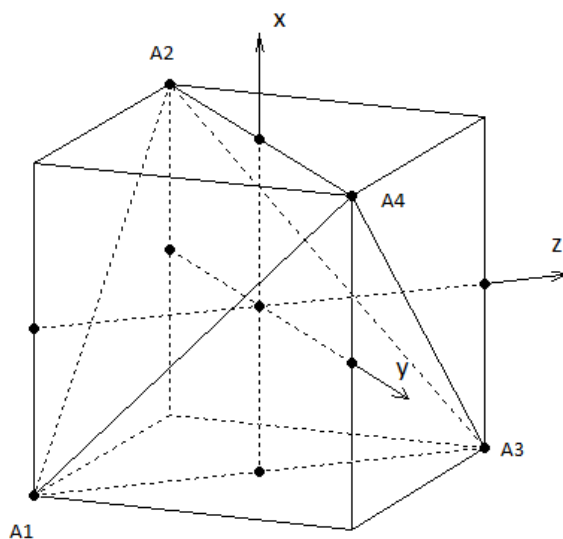


Рис.2 Направление осей ПСК тетраэдрической молекулы. Ось x совпадает с одной из осей C_4 тетраэдра, оси y и z совпадают с осями C_2 куба, в который вписан тетраэдр.

Эффективная вращательная функция Гамильтона для тетраэдрической молекулы при таком выборе осей имеет вид:

$$H = B \times (J^2 - s(J_x^4 + \frac{3}{4}J_y^4 + \frac{3}{4}J_z^4 + J_z^4 + J_x^2J_y^2 + J_x^2J_z^2 + \frac{5}{2}J_y^2J_z^2)) \quad (15)$$

где $B = \frac{ma^2}{2}$, a – длина ребра тетраэдра, m – масса атома А, $s = \frac{B}{ka^2}$, k –

силовая постоянная связи А-А. Подробный вывод выражения (15) можно найти в [9]. Точное выражение для вращательной функции Гамильтона представляет собой бесконечный ряд по степеням компонент момента. Функция Гамильтона в виде (15) достаточно точна лишь при малых sJ^2 , если же этот параметр велик, следует учитывать также и члены ряда выше четвертого порядка. Подставляя (15) в (11) получаем:

$$\left[\begin{cases} BsJ^3 \times \cos \varphi \sin \varphi \sin \theta (-3 \cos^2 \varphi + 3 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta + 1 + 2 \cos^2 \theta) = 0 \\ BsJ^3 \times \cos \theta (-3 \cos^2 \varphi + 3 \cos^4 \varphi \cos^2 \theta - \cos^2 \varphi + 4 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta + 2 - 4 \cos^2 \theta) = 0 \\ \sin \theta = 0 \\ BsJ^3 \times \sin \theta (-3 \cos^2 \varphi + 3 \cos^4 \varphi \cos^2 \theta + 2 \cos^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta - 3 - 2 \cos^2 \theta) = 0 \\ \sin \theta = 0 \end{cases} \quad (16)$$

Решая систему уравнений (16) получаем следующие решения:

- 1) Решения, соответствующие осям C_4 тетраэдра
 - a. $\varphi = 0, \pi; \theta = \pi / 2$
 - b. $\varphi = \pi / 2; \theta = \pi / 4$ и $\varphi = 3\pi / 2; \theta = 3\pi / 4$
 - c. $\varphi = \pi / 2; \theta = 3\pi / 4$ и $\varphi = 3\pi / 2; \theta = \pi / 4$
- 2) Решения, соответствующие осям C_3 тетраэдра
 - a. $\varphi = \arctg(\sqrt{2}); \theta = \pi / 2$ и $\varphi = \arctg(\sqrt{2}) + \pi; \theta = \pi / 2$
 - b. $\varphi = 2\pi - \arctg(\sqrt{2}); \theta = \pi / 2$ и $\varphi = \pi - \arctg(\sqrt{2}); \theta = \pi / 2$
 - c. $\varphi = 0; \theta = \arctg(\sqrt{2})$ и $\varphi = \pi; \theta = \pi - \arctg(\sqrt{2})$
 - d. $\varphi = 0; \theta = \pi - \arctg(\sqrt{2})$ и $\varphi = \pi; \theta = \arctg(\sqrt{2})$
- 3) Решения, соответствующие осям C_2 куба, построенного на вершинах тетраэдра
 - a. " $\varphi; \theta = 0, \pi$
 - b. $\varphi = \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = \pi / 3$ и $\varphi = \pi + \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = 2\pi / 3$
 - c. $\varphi = \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = 2\pi / 3$ и $\varphi = \pi + \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = \pi / 3$
 - d. $\varphi = \pi - \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = \pi / 3$ и
 $\varphi = 2\pi - \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = 2\pi / 3$
 - e. $\varphi = \pi - \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = 2\pi / 3$ и
 $\varphi = 2\pi - \arccos(\sqrt{2/3}); \theta = \pi / 3$
 - f. $\varphi = \pi / 2, 3\pi / 2; \theta = \pi / 2$

(одной и той же латинской буквой промаркированы решения, соответствующие двум противоположным направлениям вектора \mathbf{J}).

Таким образом, любое стационарное вращение молекулы происходит вокруг одной из осей симметрии тетраэдра или построенного на нем куба. Вращение вокруг осей симметрии куба также оказывается устойчивым, вследствие инвариантности вектора \mathbf{J} относительно операции инверсии. А добавление элемента \hat{i} к группе симметрии тетраэдра расширяет ее до группы симметрии

куба. Полученный здесь результат полностью повторяет решение, найденное в [12].

Для определения типа найденных стационарных решений, мы повторили действия, описанные в п. 3.1. При этом P и Q равнялись левым частям первых двух уравнений из (16). Из соображений симметрии, ясно, что стационарные точки, соответствующие одному и тому же типу осей симметрии, будут одного типа, поэтому достаточно рассмотреть по одному решению, соответствующему каждой из осей C_2 , C_3 , C_4 . Полученные результаты собраны в таблице 2:

Таблица 2

Определение типа стационарных точек

Тип оси симметрии	$-\text{Tr}A$	$\det A$	Тип стационарной точки
C_4	0	$4B^2s^2J^6$	Центр
C_3	0	$(16/9)B^2s^2J^6$	Центр
C_2	0	$-2B^2s^2J^6$	Седло

Из данных таблицы 2, можно заключить, что вращение вокруг осей C_3 и C_4 устойчиво, а вокруг осей C_2 – нет. Сравнив значения H из (15) для разных стационарных значений φ и θ , получим, что вращение вокруг осей C_3 соответствует наибольшей энергии, вокруг оси C_4 – наименьшей, а вокруг C_2 – промежуточной. Этот вывод полностью согласуется с ранее полученными данными [12].

Решение задачи о стационарных состояниях дает нам возможность судить о структуре вращательного мультиплета молекул рассматриваемого типа. В его верхней части мы предполагаем появление восьмикратного кластера близко лежащих уровней, соответствующих классическому вращению вокруг четырех осей C_3 (удвоение числа уровней по сравнению с числом осей происходит вследствие туннельного расщепления при смене ориентации

вектора момента импульса на противоположную). Аналогично в нижней части мультиплета можно ожидать возникновение шестикратного кластера (3 оси C_4), а в средней - двенадцатикратных кластеров, соответствующих шести осям C_2 . Таким образом, спектр молекул тетраэдрической симметрии даже при малых значениях квантового числа J должен значительно отличаться от спектров молекул – жестких волчков, в нижней и верхней части мультиплета которых возможно появление лишь двукратных кластеров и то только при достаточно большом J .

4. Заключение

Рассмотренный метод позволяет качественно объяснить ряд наблюдаемых спектрально явлений, например, появление во вращательных мультиплетах молекул кластеров близко лежащих уровней энергии. Стоит также упомянуть, что значения сферических углов в стационарных точках φ_s, θ_s зависят от величины углового момента J , поэтому при увеличении этого параметра могут наблюдаться резкие качественные изменения в фазовом портрете вращательной задачи – увеличение числа стационарных точек, смена их типа. Подобные явления, обычно называемые бифуркациями, реально наблюдаются при вращении некоторых молекул [13] и также могут быть предсказаны и качественно объяснены в рамках описанного нами метода.

5.Список литературы

- [1] Van Vleck J.H., On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules // *Phys. Rev.*, **1929**, 33, 467-506.
- [2] Wilson E.B.J, Howard J.B., The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules // *Chem. Phys.*, **1936**, 4,260-268.
- [3] Nielsen H.H., The vibration-rotation energies of polyatomic molecules // *Phys. Rev.*, **1941**, 60, 794-810.
- [4] Wotson J.K.G., Simplification of molecular vibration-rotation hamiltonian // *Mol. Phys.*, 1968, 15, 479-490.
- [5] Жилинский Б.И., Теория сложных молекулярных спектров, Изд-во Моск. Ун-та, **1989**.
- [6] Kozin I.N., Jensen P., Fourfold clusters of rotational energy levels for H₂S studied with a potential energy surface derived from experiment // *J. Mol. Spec.*, **1994**, 163, 483-509.
- [7] Carter S., Handy N.C., A variational method for calculation of vibrational levels of any triatomic molecule // *Mol. Phys.*, **1982**, 47, 1445-1455.
- [8] Jensen P., Li Y., Hirsch G., Buenker R.J., Lee T.J., Kozin I.N., Fourfold clusters of rovibrational energies in H₂Te studied with an ab initio potential energy function // *Chem., Phys.*, **1995**, 190, 179-189.
- [9] Жилинский Б.И., Петров С.В., Нелокальная бифуркация во вращательной динамике изотопозамещенной молекулы // *Опт. и Спектроск.*, **1996**, 81, 737-742.
- [10] Colwell S.M., Handy N.C., Miller W.H., A semiclassical determination of the energy levels of a rigid asymmetric rotor // *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 745-750.
- [11] Эльсгольц Л.Э., Качественные методы в математическом анализе, ГИИТЛ, **1955**.

[12] Жилинский Б.И., Петров С.В., Полный бифуркационный анализ тетраэдрических молекул A_4 и их изотопозамещенных $A_2A_2^*$ // *Опт. и Спектрос.*, **1998**, 85, 392-397.

[13] Kozin I.N., Belov S.P., Polyansky O.L., Tretyakov M.Y., // *J. Mol. Spectrosc.*, **1992**, 152, 13-28.