

Кафедра физической химии
Лаборатория строения и квантовой механики молекул

Исследование бифуркаций в трехатомных гидридах методом классических траекторий

Финенко Артем

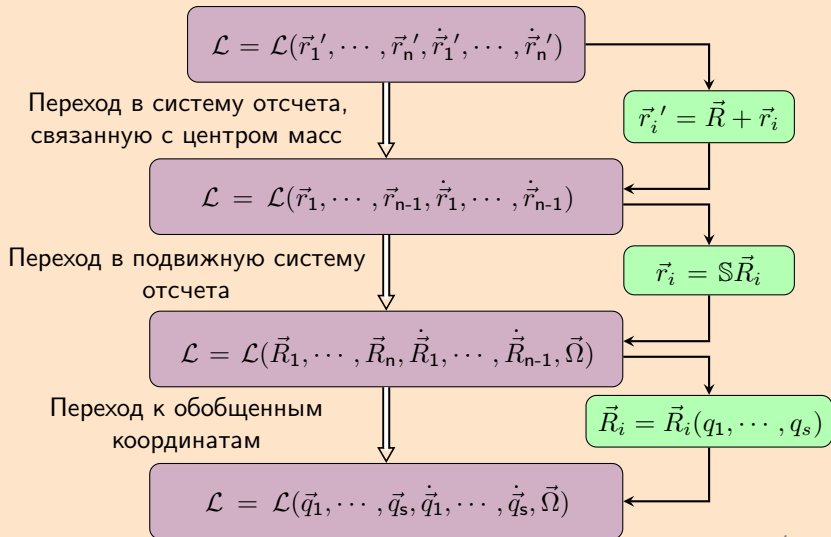
Научный руководитель: Петров С.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова
Химический факультет

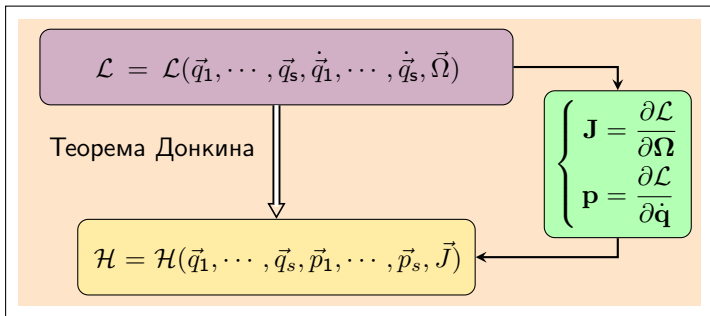
23/12/2016



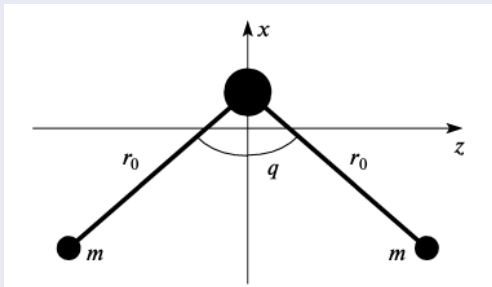
Классический колебательно-вращательный гамильтониан I



Классический колебательно-вращательный гамильтониан II



Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы



$$\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J}) = \frac{1}{2I_0} \left[\frac{J_x^2}{1 - \cos q} + \frac{J_z^2}{1 + \cos q} + \frac{J_y^2}{2} \right] + \frac{p^2}{I_0} + \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right), \quad I_0 = mr_0^2$$



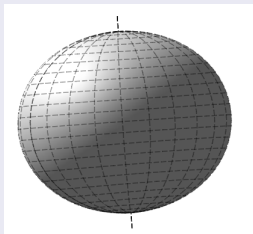
$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} = 0 \\ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} = 0 \end{array} \right. \implies \mathcal{H}_r(J_x, J_y, J_z) = \mathcal{H}(\mathbf{q}_e, \mathbf{p}_e, \mathbf{J})$$
$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{4I_0} \left[\left(\sqrt{V_+ + J_z^2} + \sqrt{V_- + J_x^2} \right)^2 + J_y^2 \right]$$



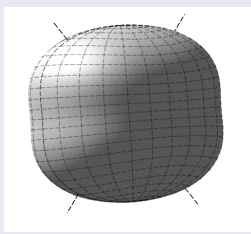
Поверхность вращательной энергии для модели с деформационной степенью свободы

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

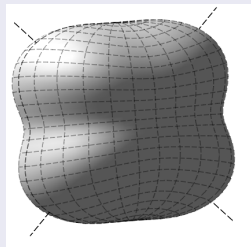
$$J_{cr.} = \sqrt{V_- - V_+} = I_0 \omega_0 \sqrt{|\cos q_0|}$$



(a) $J = 10$



(b) $J=30$



(c) $J=50$

Полная система динамических уравнений

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

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

$J = \text{const}$

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

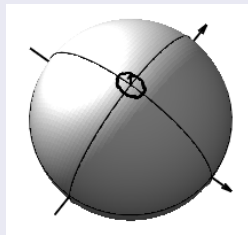


Система динамических уравнений для модельной системы

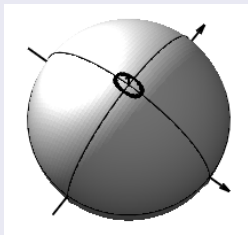
$$\begin{cases} \dot{\Phi} = \left(\frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} \cos \Phi + \frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} \sin \Phi \right) \operatorname{ctg} \Theta - \frac{J \cos \Theta}{I_0(1 + \cos q)} \\ \dot{\Theta} = \frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} \sin \Phi - \frac{J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



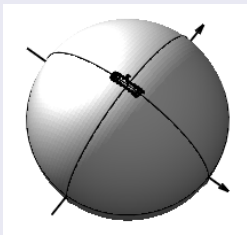
Траектории конца вектора углового момента в основном состоянии



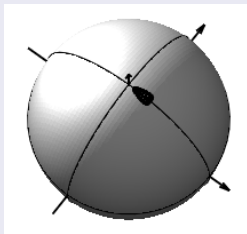
(a) $J=10$



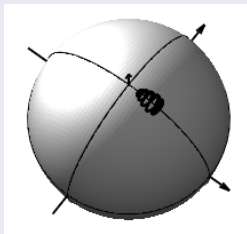
(b) $J=15$



(c) $J=20$



(d) $J=21$



(e) $J=22$



Полномерная модель трехатомного гидрида

Гамильтониан

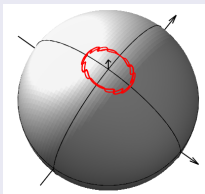
$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J_y^2}{2I_0} + \frac{J_z^2}{I_0(1 + \cos q)} + 2 \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J_x J_z}{I_0 \sin q} \right) + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} J_y p + \\ + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p^2}{I_0} + U(r_1,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

Потенциальная энергия

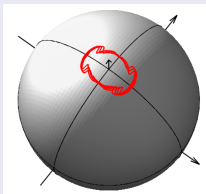
$$\left[\begin{aligned} U(r_1, r_2, q) &= k(r_1 - r_0)^2 + k(r_2 - r_0)^2 + \frac{1}{2I_1} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right) \\ U(r_1, r_2, q) &= D_e(1 - \exp(-a(r_1 - r_e)))^2 + D_e(1 - \exp(-a(r_2 - r_e)))^2 + \\ &\quad + \frac{1}{2I_1} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right), \\ I_1 &= mr_0^2 \end{aligned} \right.$$



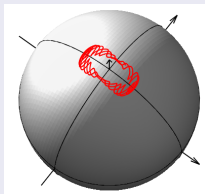
Траектории конца вектора углового момента в полномерной модели с гармоническим потенциалом в основном состоянии



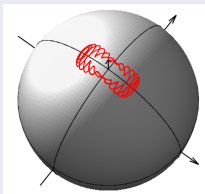
(a) $J=10$



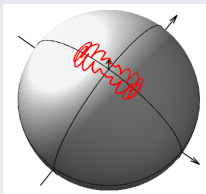
(b) $J=15$



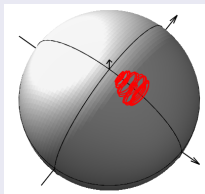
(c) $J=20$



(d) $J=22$



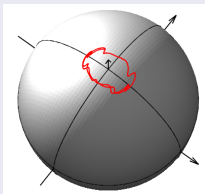
(e) $J=24$



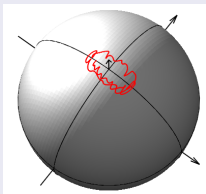
(f) $J=26$



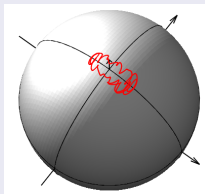
Траектории конца вектора углового момента в полномерной модели с
потенциалом Морзе в основном состоянии



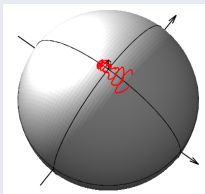
(a) $J=15$



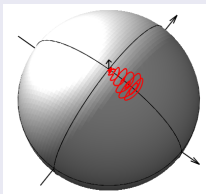
(b) $J=20$



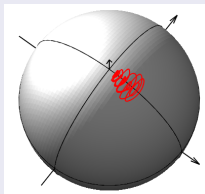
(c) $J=25$



(d) $J=28$



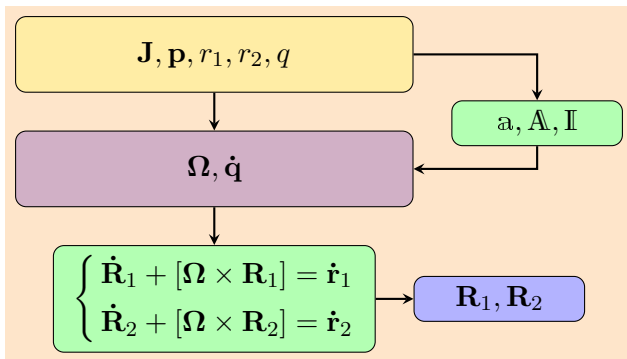
(e) $J=29$



(f) $J=30$



Колебательно-вращательное движение из лабораторной системы отсчета



- Описан метод получения точного колебательно-вращательного гамильтониана.
- Получены гамильтонианы для одномерной и полномерной моделей трехатомной гидрида.
- Получены поверхности вращательной энергии для одномерной модели.
- Описано явление бифуркации с точки зрения перестройки поверхности вращательной энергии.
- Получены классические траектории в различных колебательных состояниях.



Спасибо за внимание!

