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

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

Переход в систему отсчета, связанную с центром масс

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

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

Переход в подвижную систему отсчета

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

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

Переход к обобщенным координатам

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

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

Классический колебательно-вращательный гамильтониан II

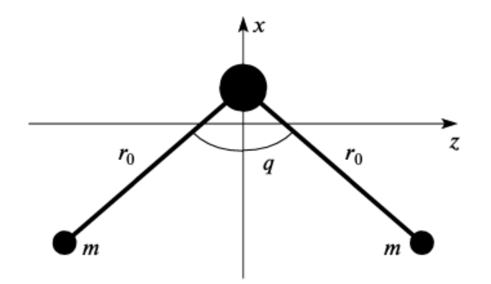
$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_{\mathsf{s}}, \dot{\vec{q}}_1, \cdots, \dot{\vec{q}}_{\mathsf{s}}, \vec{\Omega})$$

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

Теорема Донкина

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

Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы



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

$$+\frac{1}{2I_0}\left(\frac{V_-}{1-\cos q} + \frac{V_+}{1+\cos q}\right), \quad I_0 = mr_0^2$$

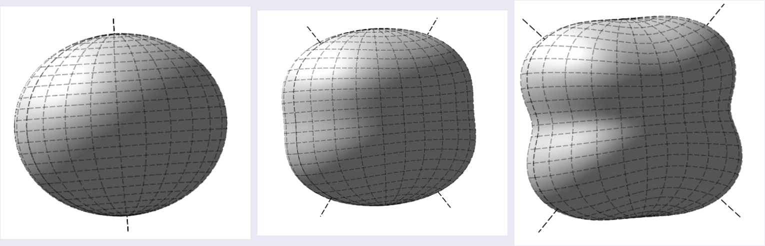
Концепция поверхности вращательной энергии

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{q}}\right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e\\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} &= 0\\ \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{p}}\right)_{\substack{\mathbf{q}=\mathbf{q}_e\\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_e}} &= 0 \end{aligned}\right. \quad\Longrightarrow\quad \mathcal{H}_r\left(J_x, J_y, J_z\right) = \mathcal{H}\left(\mathbf{q}_e, \mathbf{p}_e, \mathbf{J}\right)$$

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

Поверхность вращательной энергии для модели с деформационной степенью свободы

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



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

Полная система динамических уравнений

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{p}} = \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \\ \dot{\mathbf{q}} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \\ \dot{\mathbf{J}} + \left[\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{J}} \times \mathbf{J}\right] = 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} J_x = J \cos\Phi \sin\Theta \\ J_y = J \sin\Phi \sin\Theta \\ J_z = J \cos\Theta \end{cases}$$

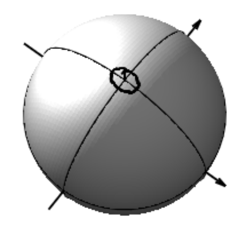
$J = \text{const}$

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

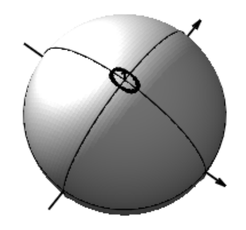
Система динамических уравнений для модельной системы

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

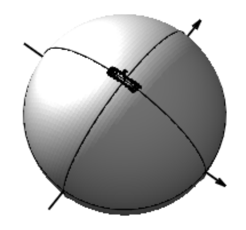
Траектории конца вектора углового момента в основном состоянии



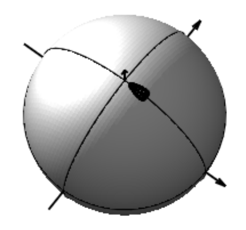
(a) J=10



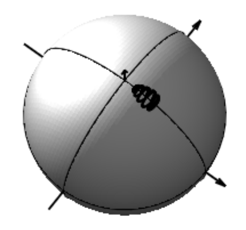
(b) J=15



(c) J=20



(d) J=21



(e) J=22

Полномерная модель трехатомного гидрида

Гамильтониан

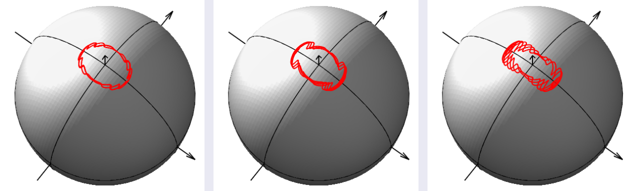
$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{J_x^2}{I_0(1-\cos q)} + \frac{J_y^2}{2I_0} + \frac{J_z^2}{I_0(1+\cos q)} + 2\frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2}\frac{J_x J_z}{I_0 \sin q}\right) + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} J_y p +$$
$$+ \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p^2}{I_0} + U(r_1, r_2,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

Потенциальная энергия

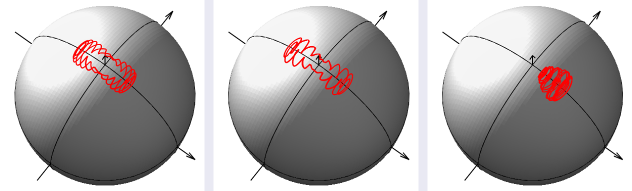
$$\left[\begin{array}{l} U(r_1, r_2, q) = k(r_1 - r_0)^2 + k(r_2 - r_0)^2 + \dfrac{1}{2I_1}\left(\dfrac{V_-}{1-\cos q} + \dfrac{V_+}{1+\cos q}\right) \\ U(r_1, r_2, q) = D_e(1 - \exp(-a(r_1 - r_e))^2 + D_e(1 - \exp(-a(r_2 - r_e))^2 + \\ \qquad + \dfrac{1}{2I_1}\left(\dfrac{V_-}{1-\cos q} + \dfrac{V_+}{1+\cos q}\right), \end{array}\right.$$

$$I_1 = mr_0^2$$

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

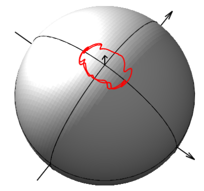


(a) J=10 (b) J=15 (c) J=20

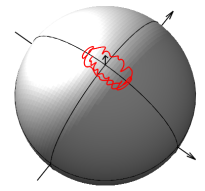


(d) J=22 (e) J=24 (f) J=26

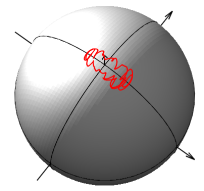
Траектории конца вектора углового момента в полномерной модели с потенциалом Морзе в основном состоянии



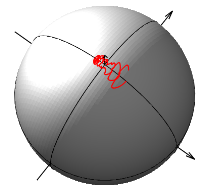
(a) J=15



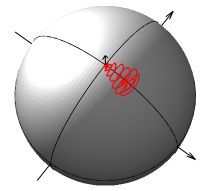
(b) J=20



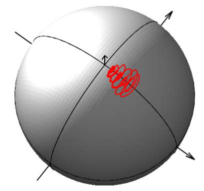
(c) J=25



(d) J=28



(e) J=29



(f) J=30

Спасибо за внимание!