

Исследование бифуркаций в трехатомных гидридах методом классических траекторий

Финенко А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

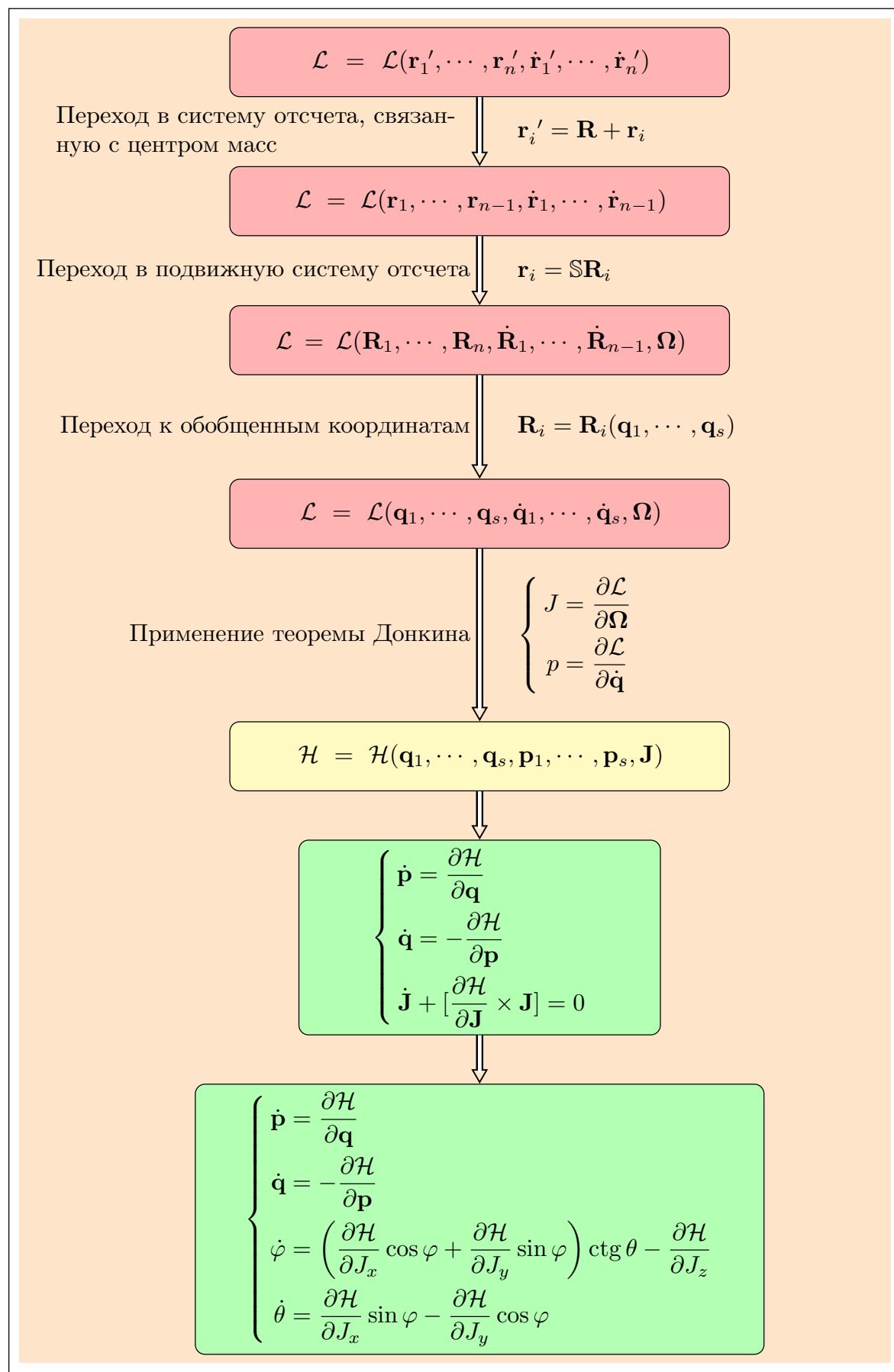


Введение

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

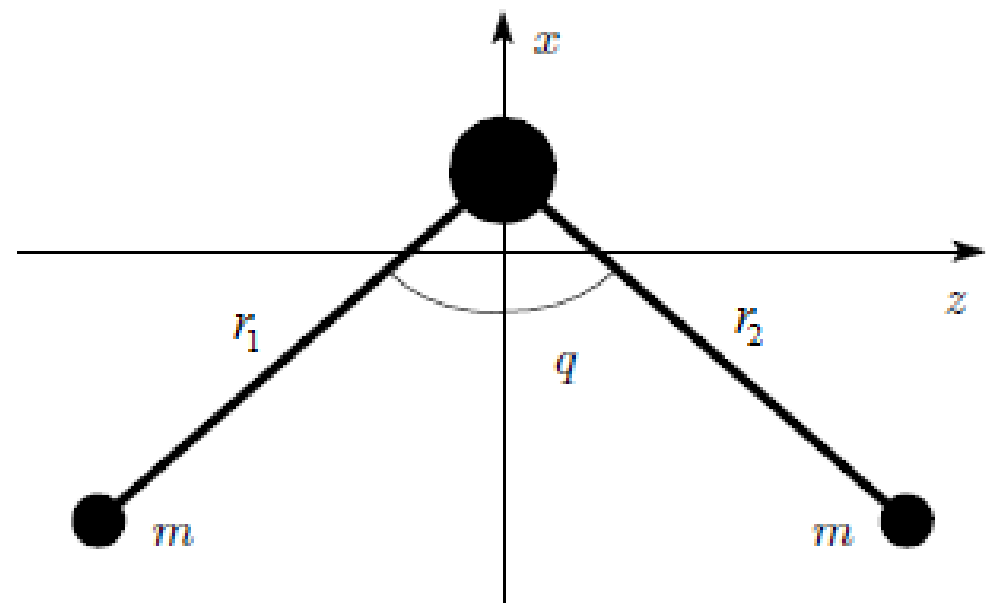
Для получения точного колебательно-вращательного гамильтониана использовалась следующая схема.



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 к гамильтониану системы в подвижной системе отсчета. Полной системой динамических уравнений называют совокупность $2s$ уравнений Гамильтона и двух обобщенных уравнений Эйлера, где s – количество внутренних степеней свободы. Углы θ , φ 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 Пешля-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 координат (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 \mathbf{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.

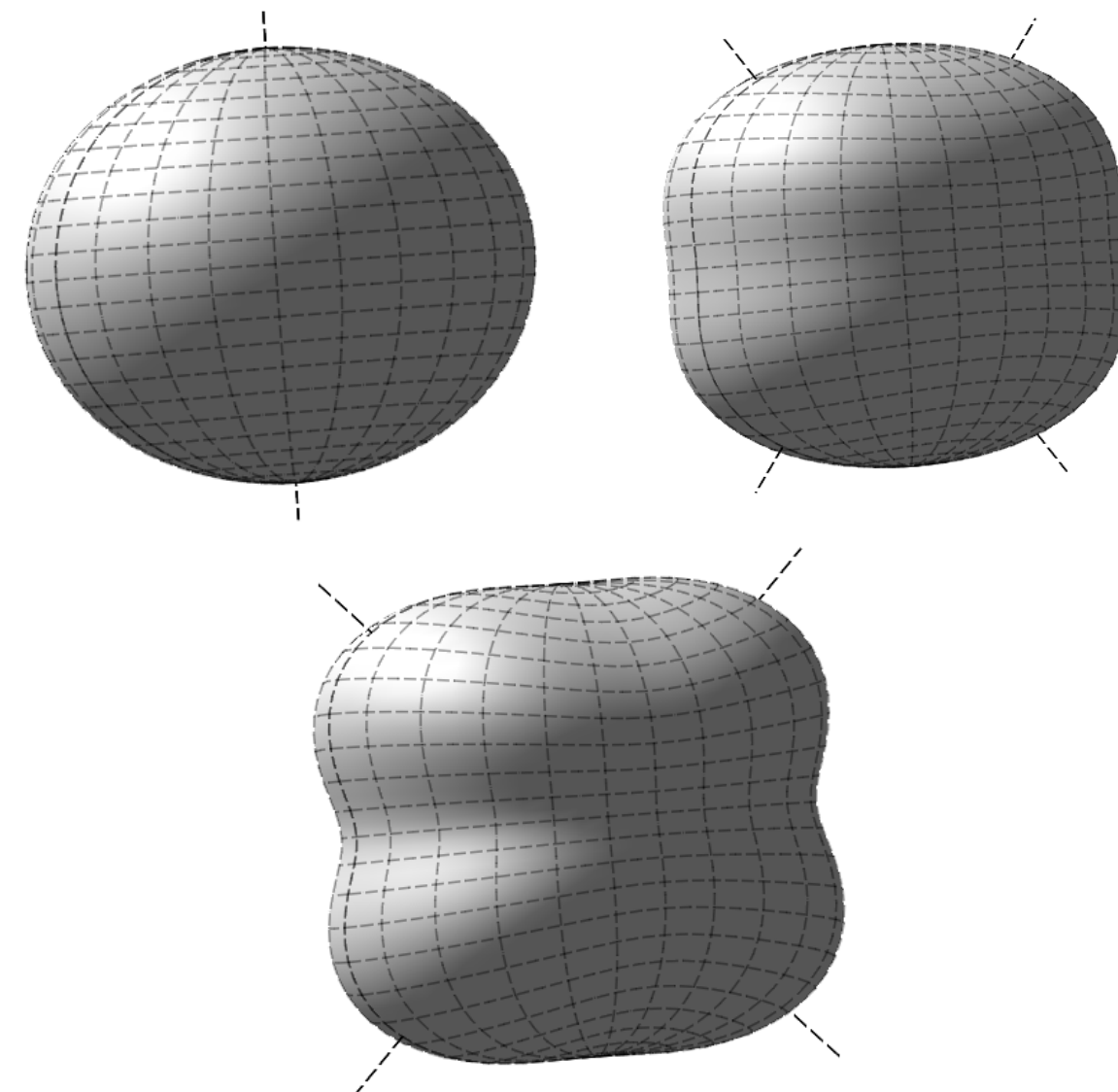


Рис. 1: Перестройка поверхности вращательной энергии H_2O при увеличении J : $J = 10, 30, 50$.

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 $(\theta_e, 0)$, (θ_e, π) , $(\pi - \theta_e, 0)$, $(\pi - \theta_e, \pi)$, 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:

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

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

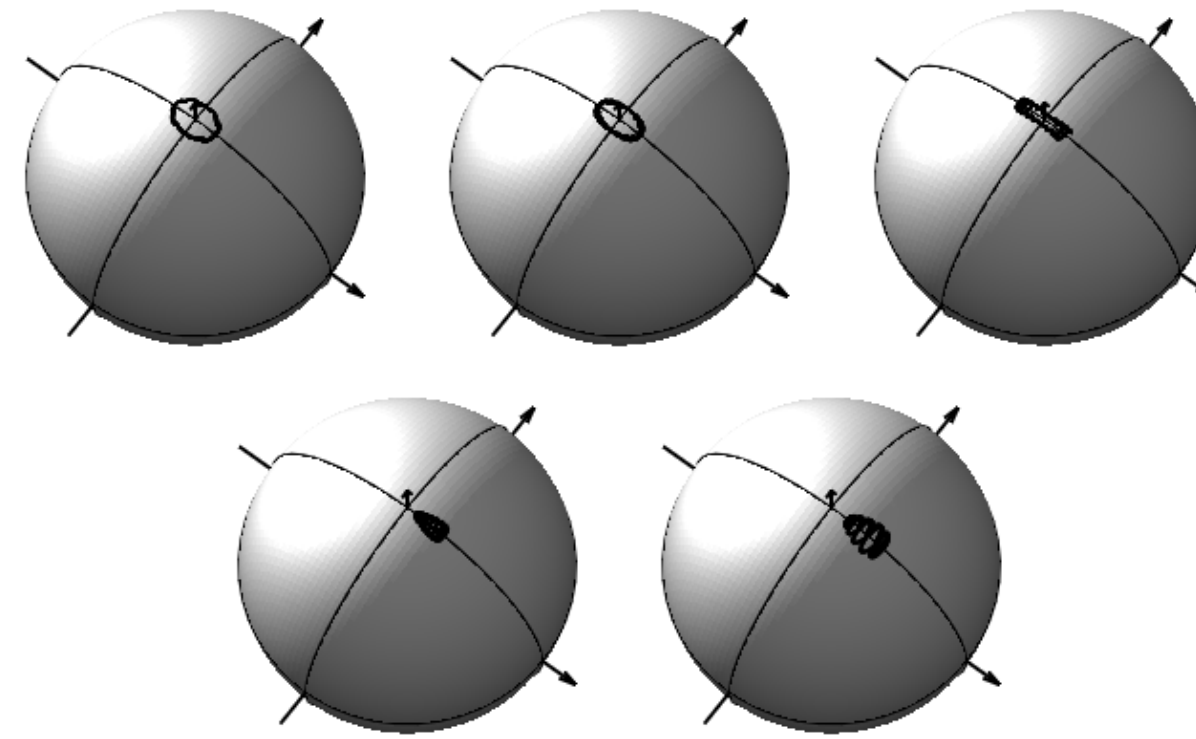


Рис. 2: Динамика вектора углового момента модельной системы с деформационной степенью свободы в основном колебательном состоянии. Начальные параметры системы: **первый ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 10, 15, 20$ (до бифуркации); **второй ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 21,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

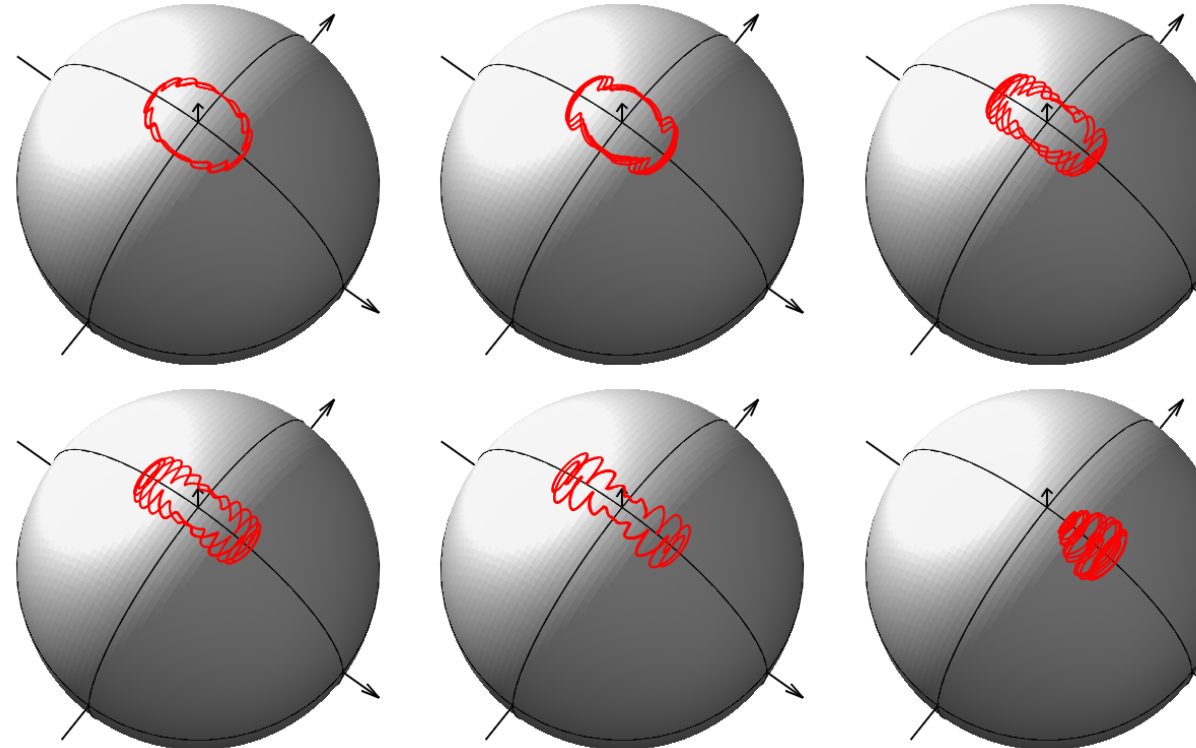


Рис. 3: Динамика вектора углового момента полной модельной системы с валентным потенциалом гармонического типа в основном колебательном состоянии $n = 0, n_1 = 0, n_2 = 0$. Модуль вектора углового момента: $J = 10, 15, 20, 22, 24, 26$.

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