

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра физической химии
Лаборатория строения и квантовой механики молекул



Исследование бифуркации в трехатомных гидридах методом классических траекторий.

Курсовая работа студента 411 группы
Финенко А.А.

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., доц. Петров С.В.

Москва
2016

Содержание

1	Введение	2
2	Метод анализа колебательно-вращательной динамики.	2
2.1	Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана	2
2.1.1	Переход в систему отсчета, связанную с центром масс	2
2.1.2	Переход в подвижную систему отсчета	2
2.1.3	Применение теоремы Донкина	6
2.2	Обобщенные уравнения Эйлера	7
2.3	Полная система динамических уравнений.	8
2.4	Схема, суммирующая метод	9
3	Применение метода	9
3.1	Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы.	10
3.2	Концепция поверхности вращательной энергии.	11
3.3	Получение ПВЭ для трехатомных гидридов	13
A	Про угловой момент..	15
B	Формулы Фробениуса	15
C	Теорема Донкина	16

1 Введение

2 Метод анализа колебательно-вращательной динамики.

2.1 Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана

2.1.1 Переход в систему отсчета, связанную с центром масс

Рассмотрим систему n материальных точек. Обозначим их массы через m_i , их радиус-векторы в лабораторной системе координат через \vec{r}_i , в подвижной системе координат – через \vec{R}_i ($i = 1 \dots n$). Разделим движение системы на движение центра масс и движение вокруг центра масс:

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{r} + \vec{r}'_1, \\ \dots \\ \vec{r}_n = \vec{r} + \vec{r}'_n, \end{cases}$$

где \vec{r} – радиус-вектор центра масс в лабораторной системе координат и \vec{r}'_i – радиус-векторы рассматриваемых точек в системе отсчёта, связанной с центром масс.

Кинетическая энергия T системы принимает вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}} + \dot{\vec{r}}'_i)^2 = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}}'_i)^2 + \dot{\vec{r}} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}'_i,$$

где $M = \sum_{i=1}^n m_i$.

Заметим, что последняя сумма является производной следующей суммы, которая равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}'_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n m_i \vec{r}'_i = 0.$$

Итак, мы перешли в систему координат, связанную с центром масс, и отделили энергию движения центра масс:

$$T = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}}'_i)^2.$$

Забудем про слагаемое, отвечающее центру масс; откинем штрихи, чтобы упростить запись.

2.1.2 Переход в подвижную систему отсчета

Переход от лабораторной системы отсчета к подвижной системе может быть осуществлен при помощи трех последовательных поворотов на углы Эйлера φ , θ и ψ .

Первое вращение происходит вокруг оси z на угол φ . Оно переводит лабораторную систему x, y, z в систему x', y', z' . Угол φ называется углом прецессии.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbb{S}_\varphi \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

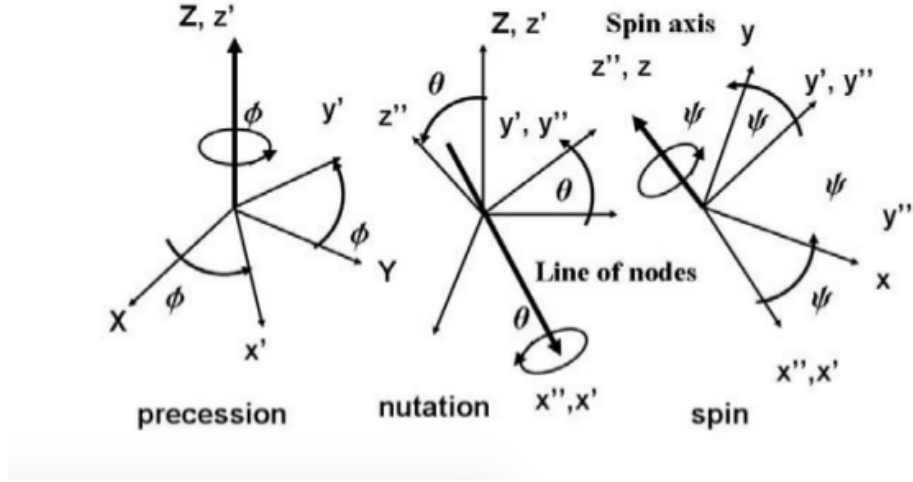


Рис. 1: Углы Эйлера

Оси x' , y' лежат в плоскости x , y . Затем происходит поворот вокруг оси x' на угол θ , переводящий систему x' , y' , z' в систему x'' , y'' , z'' . Ось x'' совпадает с осью x' . Ось этого поворота называется линией узлов. Угол θ называется углом нутации.

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbb{S}_\theta \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

И наконец, вращение вокруг оси z'' на угол ψ переводит систему x'' , y'' , z'' в систему x , y , z . Угол ψ называется углом собственного вращения.

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \mathbb{S}_\psi \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix}$$

Суммарное вращение представляет собой последовательное применение описанных поворотов и имеет следующую матрицу:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \mathbb{S} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\mathbb{S} = \mathbb{S}_\psi \mathbb{S}_\theta \mathbb{S}_\varphi = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \sin \psi & \cos \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\sin \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \cos \psi & -\sin \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \psi \sin \theta & -\cos \varphi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Проектируя вектор угловой скорости Ω на базис, образованный эйлеровыми угловыми скоростями $\dot{\varphi}$, $\dot{\theta}$, $\dot{\psi}$, получаем соотношение, известное как кинематическое уравнение Эйлера:

$$\begin{pmatrix} \Omega_X \\ \Omega_Y \\ \Omega_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ \sin \theta \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\varphi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{pmatrix}$$

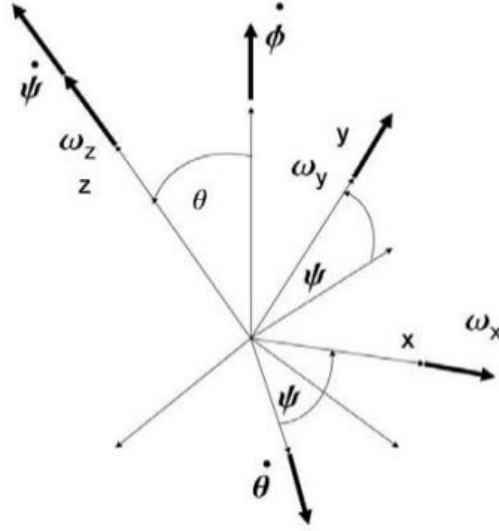


Рис. 2: Угловые скорости

ПОПРАВИТЬ НА КАРТИНКЕ МАЛЕНЬКИЕ БУКВЫ НА БОЛЬШИЕ

ЗДЕСЬ мы доказываем, что $\mathbb{A}\vec{x} = [\vec{\omega} \times \vec{x}]$. Этот факт мы многократно используем в дальнейшем. Так что этот кусок отнюдь не бессмысленен.

Перейдём в подвижную систему координат при помощи ортогональной матрицы \mathbb{S} :

$$\vec{r}_i = \mathbb{S}\vec{R}_i, \quad i = 1 \dots n.$$

Введем матрицу \mathbb{A} следующим образом: $\mathbb{A} = \dot{\mathbb{S}}\mathbb{S}^{-1}$. Покажем, что она является кососимметрической матрицей; для этого продифференцируем единичную матрицу:

$$\frac{d}{dt}\mathbb{E} = \frac{d}{dt}(\mathbb{S}\mathbb{S}^{-1}) = \dot{\mathbb{S}}\mathbb{S}^{-1} + \mathbb{S}\dot{\mathbb{S}}^{-1} = 0.$$

Заметим, что первое слагаемое и есть матрица \mathbb{A} , а второе – транспонированная матрица \mathbb{A} (т.к. $\mathbb{S}^\top = \mathbb{S}^{-1}$ в силу ортогональности). Следовательно,

$$\mathbb{A} + \mathbb{A}^\top = 0,$$

т.е. по определению матрица \mathbb{A} является кососимметрической.

Так как размерность пространства кососимметрических матриц равна 3, то существует естественный изоморфизм, позволяющий сопоставить каждой кососимметрической матрице единственный псевдовектор:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \longleftrightarrow \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix},$$

причем для любого вектора $\vec{x} \in \mathbf{R}^3$ имеем $\mathbb{A}\vec{x} = [\vec{\omega} \times \vec{x}]$, где $\vec{\omega}$ – вектор угловой скорости в лабораторной системе координат.

Получим выражение для квадратов скоростей рассматриваемых точек в лабораторной системе координат через координаты и скорости в подвижной системе координат:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}}_i &= \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = \dot{\mathbb{S}}\mathbb{S}^{-1}\vec{r}_i + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = \mathbb{A}\vec{r}_i + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = [\vec{\omega} \times \vec{r}_i] + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = [\mathbb{S}\vec{\Omega} \times \mathbb{S}\vec{R}_i] + \mathbb{S}\dot{\vec{R}}_i = \\ &= \mathbb{S} \left([\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + \dot{\vec{R}}_i \right), \\ \dot{r}_i^2 &= \dot{\vec{r}}_i^\top \dot{\vec{r}}_i = \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right)^\top \mathbb{S}^\top \mathbb{S} \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right) = \dot{R}_i^2 + 2\dot{\vec{R}}_i^\top [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]^2,\end{aligned}$$

где $\vec{\Omega}$ – вектор угловой скорости в подвижной системе координат.

Рассмотрим последнее слагаемое как смешанное произведение и применим правило Лагранжа:

$$([\vec{\Omega} \times \vec{R}_i], [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]) = \vec{\Omega}^\top [\vec{R}_i \times [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]] = \vec{\Omega}^\top \left(\vec{\Omega}(\vec{R}_i, \vec{R}_i) - \vec{R}_i(\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \right).$$

Итак, с учётом выполненных преобразований имеем:

$$\begin{aligned}T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{r}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{R}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i \left(\vec{\Omega}(\vec{R}_i, \vec{R}_i) - \vec{R}_i(\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{R}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}.\end{aligned}$$

где \mathbb{I} – матрица тензора инерции в подвижной системе координат.

Пусть исследуемая система содержит s внутренних степеней свободы. Осуществим переход от векторов в подвижной системе к внутренним координатам $q_j, j = 1 \dots s$:

$$\begin{cases} \vec{R}_1 = \vec{R}_1(q_1, \dots, q_s), \\ \dots \\ \vec{R}_n = \vec{R}_n(q_1, \dots, q_s); \\ \frac{d}{dt} \vec{R}_i = \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j. \end{cases}$$

Подставляя $\dot{\vec{R}}_i$ в выражение для кинетической энергии, получим:

$$\begin{aligned}T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \sum_{k=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{R}_i \times \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \right] + \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s \left(\sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \right) \dot{q}_j \dot{q}_k + \vec{\Omega}^\top \sum_{j=1}^s \left(\sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{R}_i \times \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \right] \right) \dot{q}_j + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}.\end{aligned}$$

Обозначая $a_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k}$, $A_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{R}_i \times \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \right]_\alpha$ (здесь $\alpha = x, y, z$ соответствуют $j = 1, 2, 3$), представим кинетическую энергию в виде:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{q}}^\top \mathbf{a} \dot{\vec{q}} + \vec{\Omega}^\top \mathbf{A} \dot{\vec{q}} + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega},$$

где $\mathbf{a} = (a_{jk})_{j=1\dots s, k=1\dots s}$, $\mathbf{A} = (A_{jk})_{j=1\dots 3, k=1\dots s}$.

Несложно заметить, что матрица \mathbf{a} является симметричной: $\mathbf{a} = \mathbf{a}^\top$.

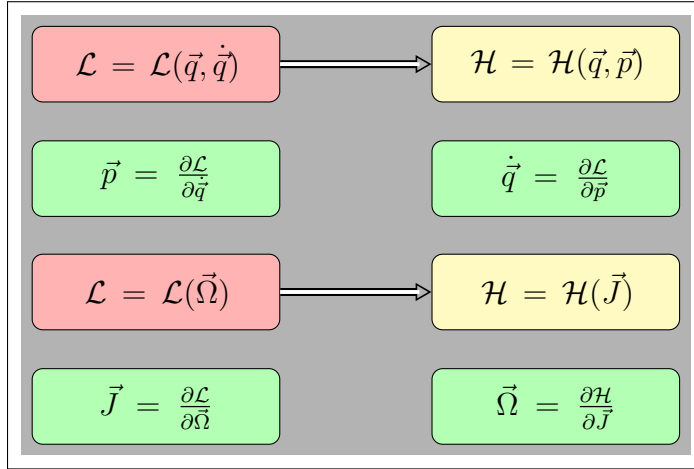
2.1.3 Применение теоремы Донкина

Перепишем выражение для кинетической энергии в матричном виде для того, чтобы перейти к гамильтоновым переменным.

$$T = \frac{1}{2} [\vec{\Omega}^\top \quad \dot{\vec{q}}^\top] \mathbb{B} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix},$$

где \mathbb{B} – блочная матрица:

$$\mathbb{B} = \begin{bmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{A} \\ \mathbb{A}^\top & \mathbf{a} \end{bmatrix}$$



Текст, поясняющий, что угловая скорость и угловой момент являются такими же сопряженными переменными как \vec{q} и \vec{p} .

Сейчас мы работаем исключительно с выражением для кинетической энергии, так что обозначим имеющееся у нас выражение $T_{\mathcal{L}}$ (в лагранжевом представлении), а искоемое представление – $T_{\mathcal{H}}$.

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \dot{\vec{q}}} = \mathbb{A}^\top \vec{\Omega} + \mathbf{a} \dot{\vec{q}} \\ \vec{J} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \vec{\Omega}} = \mathbb{I} \vec{\Omega} + \mathbb{A} \dot{\vec{q}} \end{aligned}$$

Заметим, что блочный вектор $\begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix}$ связан с вектором $\begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix}$ линейным преобразованием, причем матрица этого линейного преобразования есть \mathbb{B} :

$$\begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} = \mathbb{B} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} \quad \implies \quad \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} = \mathbb{B}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix}$$

Инвертирование блочной матрицы \mathbb{B} легче всего осуществить с применением формул Фробениуса. (Аппендикс В). Обозначим $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix}$, ее элементы имеют следующие выражения:

$$\begin{aligned} G_{11} &= (\mathbb{I} - \mathbb{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbb{A}^\top)^{-1} \\ G_{12} &= -\mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} G_{22} = -G_{11} \mathbb{A} \mathbf{a}^{-1} \\ G_{21} &= -\mathbf{a}^{-1} \mathbb{A}^\top G_{11} = G_{22} \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \\ G_{22} &= (\mathbf{a} - \mathbb{A}^\top \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A})^{-1}. \end{aligned}$$

Легко заметить, что $\mathbf{G}_{12} = \mathbf{G}_{21}^\top$. Используем этот факт в ходе стандартной процедуры перехода к гамильтоновому представлению кинетической энергии.

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} &= \mathbf{G} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} \implies [\vec{\Omega}^\top \dot{\vec{q}}^\top] = [\vec{J}^\top \vec{p}^\top] \mathbf{G} \\ T_{\mathcal{H}} &= [\vec{\Omega}^\top \dot{\vec{q}}^\top] \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} - T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} [\vec{J}^\top \vec{p}^\top] \mathbf{G} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \vec{J}^\top \mathbf{G}_{11} \vec{J} + \frac{1}{2} \vec{p}^\top \mathbf{G}_{22} \vec{p} + \vec{J}^\top \mathbf{G}_{12} \vec{p} \end{aligned}$$

2.2 Обобщенные уравнения Эйлера

В изолированной системе в лабораторной системе координат, связанной с центром масс системы, угловой момент является интегралом движения: $\dot{\vec{j}} = 0$. Векторы углового момента в подвижной системе координат и в лабораторной системе координат будут связаны следующим соотношением:

$$\vec{J} = \mathbb{S} \vec{j}. \quad (1)$$

Переписывая это соотношение через угловую скорость $\vec{\Omega}$ подвижной системы отсчета относительно лабораторной системы (в проекции на подвижную систему отсчета), получаем:

$$\dot{\vec{J}} + [\vec{\Omega} \times \vec{J}] = \vec{0} \quad (2)$$

Согласно теореме Донкина, имеем: $\vec{\Omega} = \partial \mathcal{H} / \partial \vec{J}$. Модифицируя уравнение (2) согласно утверждению теоремы Донкина, приходим к системе уравнений, которую будем называть *обобщенными уравнениями Эйлера*.

$$\dot{\vec{J}} + \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{J}} \times \vec{J} \right] = \vec{0}$$

Возвращаясь к связи между векторами углового момента в подвижной и лабораторной системах отсчета (1), заметим, что $J = |\vec{J}|$ - модуль вектора углового момента является интегралом движения. Это позволит использовать только два из трех обобщенных уравнений Эйлера. Введем угловые переменные Θ и Φ , определяющие направление вектора углового момента \vec{J} в подвижной системе отсчета:

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

Выражаем $\dot{\Phi}$ как линейную комбинацию \dot{J}_x, \dot{J}_y ; $\dot{\Theta}$ - через \dot{J}_z , подставляем выражения производных компонентов углового момента из обобщенных уравнений Эйлера.

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

2.3 Полная система динамических уравнений.

Подводя итог предыдущим выкладкам, определен метод получения точного колебательно-вращательного гамильтониана $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J})$. Полная система динамических уравнений может быть представлена в следующей форме:

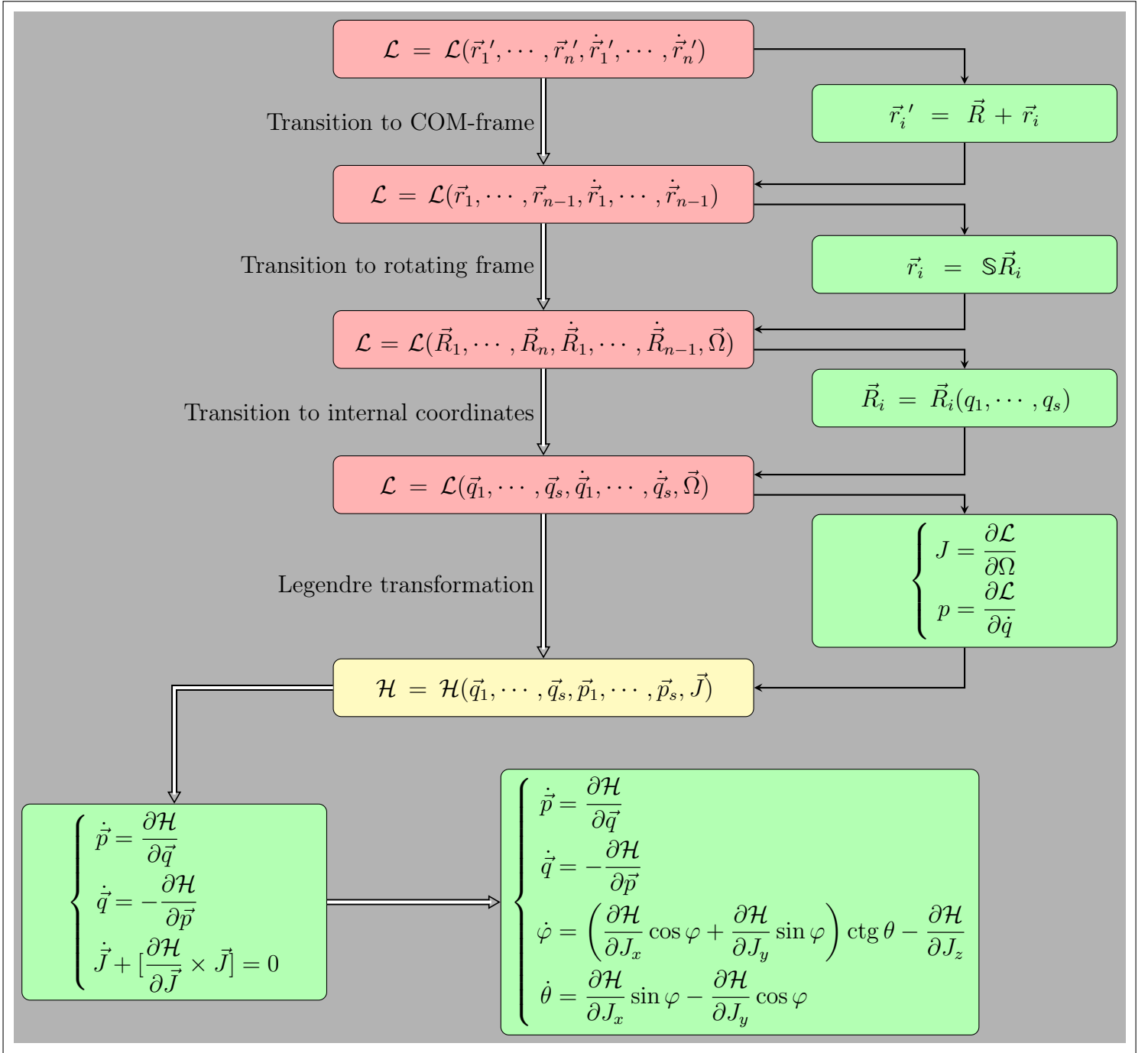
$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \\ \dot{\vec{J}} + \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{J}} \times \vec{J} \right] = \vec{0} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dot{\Phi} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \cos \Phi + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \sin \Phi \right) \operatorname{ctg} \Theta - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_z} \\ \dot{\Theta} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \sin \Phi - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \cos \Phi \\ \dot{\vec{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \end{array} \right., \quad (3)$$

где $\partial \mathcal{H} / \partial J_\alpha = \partial \mathcal{H} / \partial J_\alpha(\vec{q}, \vec{p}, \Theta, \Phi)$, $\alpha = x, y, z$.

Углы Θ , Φ описывают двумерное подпространство вращательной задачи в $(2s + 2)$ -мерном фазовом пространстве колебательно-вращательной задачи. В результате решения системы дифференциальных уравнений (3) имеем зависимости $\Theta = \Theta(t)$, $\Phi = \Phi(t)$, которые параметрически задают вращательную фазовую траекторию – траекторию конца вектора углового момента \vec{J} на сфере радиуса J .

Необходимо отметить, что для произвольной системы с s внутренними степенями свободы система (3) содержит минимально возможное количество динамических уравнений, $2s + 2$. Т.е. заданные интегралы движения колебательно-вращательной задачи в максимальной степени учтены при формировании системы динамических уравнений (3). Это свойство качественно отличает описанный подход от традиционно применяемых способов расчета классических траекторий, количество уравнений в которых заведомо больше необходимого, а контроль за сохранением энергии и углового момента осуществляется лишь численно.

2.4 Схема, суммирующая метод



3 Применение метода

Рассмотрим симметричные трехатомные гидриды H_2X . Они представляются хорошим объектом для изучения вращательной динамики и влияния колебательных движений на характер вращательного движения. В условиях высокого вращательного возбуждения легкие концевые атомы становятся подвижными, подвергаясь воздействию центробежных сил. Также, небольшое количество внутренних степеней свободы, делает эту систему доступной для изучения

описанным методом.

3.1 Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы.

В качестве первой системы рассмотрим простейшую модель симметричной трехатомной молекулы H_2X . В качестве первого упрощения зафиксируем расстояния между легкими атомами и центральным атомом. Таким образом, колебательная динамика молекулярной системы сводится к колебанию ножничного типа. Также, будем считать, что масса тяжелого центрального атома много больше масс легких атомов (фактически, бесконечность), что позволит нам поместить центр масс молекулярной системы на тяжелый атом. Несмотря на кажущуюся примитивность описанной модели, она позволяет на качественном уровне описать колебательно-вращательное взаимодействие в трехатомных гидридах. Предложенная модель применима по той причине, что существенное влияние на колебательно-вращательное движение оказывает взаимодействие колебания деформационного типа с вращением молекулярной системы.

На рис.(4) молекула изображена в подвижной системе координат, причем ось Ox параллельна биссектрисе валентного угла q , а ось Oy перпендикулярна плоскости молекулы. Обозначим массу легких атомов — m , расстояние между легким и тяжелым атомами — r_0 .

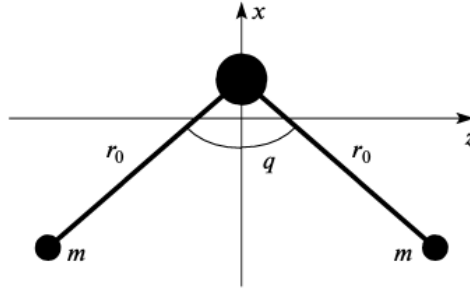


Рис. 3: Молекула H_2X в подвижной системе отсчета.

Выпишем координаты легких атомов в системе координат, связанной с центром масс.

$$\begin{cases} x_1 = -r_0 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_1 = 0 \\ z_1 = -r_0 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} x_3 = -r_0 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_3 = 0 \\ z_3 = r_0 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases}$$

Используя формулы, приведенные в предыдущей части, получим элементы матриц a , A , I , определяющих кинетическую энергию в форме Лагранжа в подвижной системе координат, учитывающей внутренние степени свободы. Размер матрицы a равен $\dim a = s \times s$, где s — количество внутренних степеней свободы, т.е. в данном случае матрица a является числом: $a = \frac{I_0}{2}$, где $I_0 = mr_0^2$. Несложные преобразования показывают, что матрица A является нулевой. Тензор инерции рассматриваемой системы имеет диагональный вид, причем компоненты I_{xx} , I_{zz} в сумме дают I_{yy} (т.к. система плоская): $I_{xx} = 2I_0 \sin^2\left(\frac{q}{2}\right)$, $I_{yy} = 2I_0$, $I_{zz} = 2I_0 \cos^2\left(\frac{q}{2}\right)$. Итак, кинетическая энергия в форме Лагранжа принимает следующий вид:

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\vec{R}}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i \right] + \frac{1}{2} \frac{I_0}{2} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}.$$

Для перехода к кинетической энергии в форме Гамильтона применим формулы, полученные при помощи подхода Фробениуса к обращению блочных матриц. Т.к. $\mathbb{A} = \mathbb{O}$: $\mathbb{G}_{11} = \mathbb{I}^{-1}$, $G_{12} = G_{21} = \mathbb{O}$, $\mathbb{G}_{22} = \mathbf{a}^{-1}$. Обращая матрицу тензора инерции и раскрывая матричное выражение в скалярное, получаем кинетическую энергию в Гамильтоновском представлении:

$$T_{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right) + \frac{p^2}{I_0},$$

В качестве потенциала, описывающего деформационное колебание, был взят потенциал Пешля-Теллера: $V = \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right)$, где постоянные V_- , V_+ могут быть найдены исходя из равновесного значения угловой координаты q_0 и гармонической частоты деформационного колебания ω_0 :

$$V_{\pm} = \frac{1}{4} I_0^2 \omega_0^2 (1 \pm \cos q_0)^2.$$

Выбор потенциала обусловлен тем, что задача описания энергетического спектра квантового осциллятора с потенциалом этого типа допускает точное аналитическое решение:

$$E_n = \frac{1}{I_0} \hbar^2 \left[n + \frac{1}{2\hbar} \left(\sqrt{V_-} + \sqrt{V_+} \right) \right] \times \left[n + 1 + \frac{1}{2\hbar} \left(\sqrt{V_-} + \sqrt{V_+} \right) \right], \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

3.2 Концепция поверхности вращательной энергии.

Концепция ПВЭ, впервые сформулированная Картером и Патерсоном [1], позволяет описать вращательную динамику молекул и связанную с ней природу квантовых вращательных спектров. ПВЭ представляет собой двумерную поверхность. Величина вращательной энергии откладывается в направлении вектора углового момента относительно молекулярно-фиксированной системы координат (при фиксированной длине вектора углового момента). Центросимметричность поверхности вращательной энергии является следствием наличия инверсии у вращательной задачи (изменение направления вращения системы приводит к обращению направления вектора углового момента, но сохраняет вращательную энергию).

Величина вращательной энергии определяется эффективным вращательным гамильтонианом, который может быть получен по следующей схеме. Рассмотрим компоненты вектора углового момента в качестве параметров в колебательно-вращательном гамильтониане $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J})$. Определим равновесные значения обобщенных координат $\vec{q}_e = \vec{q}_e(\vec{J})$ и импульсов $\vec{p}_e = \vec{p}_e(\vec{J})$ как решения системы:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \right)_{\substack{\vec{q}=\vec{q}_e \\ \vec{p}=\vec{p}_e}} = \vec{0} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \right)_{\substack{\vec{q}=\vec{q}_e \\ \vec{p}=\vec{p}_e}} = \vec{0} \end{cases} \quad (4)$$

Эффективный вращательный гамильтониан получают заменяя обобщенные координаты \vec{q} и сопряженные им импульсы \vec{p}_e в колебательно-вращательном гамильтониане на их эффективные значения: $\mathcal{H}_r = \mathcal{H}(\vec{q}_e, \vec{p}_e, \vec{J})$. Уравнения (4) могут быть рассмотрены с точки

зрения модели "мягкого тела". При фиксированном направлении вектора углового момента внутренние координаты находятся в некотором новом равновесном состоянии, появившемся под действием центробежных сил. Второе векторное соотношение в системе (4) приводит к постоянству обобщенных координат: $\dot{\vec{q}} = 0$. Перепишем колебательно-вращательный гамильтониан в условиях $\vec{q} = \vec{q}_e$, $\vec{p} = \vec{p}_e$. Для этого получим выражение кинетической энергии в лагранжевых переменных $T_{\mathcal{L}} = T_{\mathcal{L}}(\vec{q}, \dot{\vec{q}} = \vec{0}, \vec{\Omega})$ и воспользуемся теоремой Донкина для перехода к гамильтоновым переменным:

$$\begin{aligned} T_{\mathcal{L}}(\vec{q}, \dot{\vec{q}} = 0, \vec{\Omega}) &= \frac{1}{2} \vec{\Omega}^T \mathbb{I} \vec{\Omega} \implies T_{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \vec{J}^T \mathbb{I}^{-1} \vec{J} \\ \mathcal{H}(\vec{q}_e, \vec{p}_e, \vec{J}) &= \frac{1}{2} \vec{J}^T \mathbb{I} \vec{J} + V(\vec{q}_e) = V_{eff.}(\vec{q}_e, \vec{J}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $V_{eff.}$ – эффективный потенциал. Соотношение (5) позволяет получить зависимость $\vec{q}_e = \vec{q}_e(\vec{J})$, не решая систему (4):

$$\left(\frac{\partial V_{eff.}}{\partial \vec{q}} \right)_{\vec{q}=\vec{q}_e} = \vec{0}$$

Т.к. построение поверхности вращательной энергии происходит при постоянном модуле вектора углового момента, то следует перейти к двум угловым переменным ϕ, θ , определяющим направление вектора углового момента. Таким образом уравнение ПВЭ принимает следующий вид:

$$E_r(\phi, \theta; J) = V_{eff.}(\vec{q}_e(\phi, \theta; J), \phi, \theta; J)$$

При анализе вращательной динамики существенное значение имеют стационарные точки ПВЭ, их расположение на поверхности и их тип. Вследствие центросимметричности ПВЭ стационарные точки существуют в виде пар, эквивалентных относительно операции инверсии. Каждой паре симметрично расположенных точек соответствует одна ось, вокруг которой может вращаться вектор углового момента. Устойчивость соответствующей оси зависит от типа стационарной точки: точки минимума и максимума порождают стабильные оси, а седловидные точки – нестабильные. Положение стационарных точек может быть установлено при решении следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial E_r}{\partial \phi} = \frac{\partial V_{eff.}}{\partial \phi} + \frac{\partial V_{eff.}}{\partial \vec{q}_e} \frac{\partial \vec{q}_e}{\partial \phi} = 0 \\ \frac{\partial E_r}{\partial \theta} = \frac{\partial V_{eff.}}{\partial \theta} + \frac{\partial V_{eff.}}{\partial \vec{q}_e} \frac{\partial \vec{q}_e}{\partial \theta} = 0 \end{cases}$$

Для определения типа стационарной точки необходимо исследовать знакоопределенность гессиана в окрестности исследуемой точки:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \partial^2 E_r / \partial \phi^2(\phi_s, \theta_s) & \partial^2 E_r / \partial \phi \partial \theta(\phi_s, \theta_s) \\ \partial^2 E_r / \partial \theta \partial \phi(\phi_s, \theta_s) & \partial^2 E_r / \partial \theta^2(\phi_s, \theta_s) \end{pmatrix},$$

где (ϕ_s, θ_s) – углы, определяющие положение рассматриваемой стационарной точки.

3.3 Получение ПВЭ для трехатомных гидридов

Построим эффективный гамильтониан исходя из колебательно-вращательного гамильтониана для модельной системы.

$$H(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J}) = \frac{1}{2I_0} \left[\frac{J_x^2 + V_-}{1 - \cos q} + \frac{J_z^2 + V_+}{1 + \cos q} + \frac{J_y^2}{2} \right] + \frac{p^2}{I_0} \quad (6)$$

Решение уравнений (4) дает нам выражения эффективных обобщенных координат и импульсов:

$$\begin{cases} \cos q_e = \frac{\sqrt{A_+} - \sqrt{A_-}}{\sqrt{A_+} + \sqrt{A_-}} \\ p_e = 0, \end{cases} \quad (7)$$

где $A_+ = J_z^2 + V_+$, $A_- = J_x^2 + V_-$.

Подставляем выражения эффективных координаты q_e и импульса p_e в гамильтониан (6), выполняя несложные алгебраические преобразования, приходим к следующему виду эффективного гамильтониана:

$$H_r = \frac{1}{4I_0} \left[\left(\sqrt{A_+} + \sqrt{A_-} \right)^2 + J_y^2 \right]$$

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

Построим несколько поверхностей вращательной энергии для молекулы H_2O при разных значениях модуля вектора углового момента.

	$\angle \text{H-NonMe-H}$	$r_{e, \text{NonMe-H}}, \text{\AA}$	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$\nu_{av.}, \text{см}^{-1}$
H_2O	$104^\circ 31'$	$0,95718 \pm 0,0003$	3656,65	1594,78	3755,79	3706,22
H_2S	$92^\circ 06'$	1,3362	2614,56	1182,68	2625	2619,78
H_2Se	$90^\circ 55'$	$1,460 \pm 0,03$	2344,50	1034,21	2357,80	2351,15
H_2Te	$90^\circ 15'$	1,658	(2000)	860,765	(2000)	(2000)

Несложно показать, что при малых значениях момента ПВЭ имеет две устойчивых оси вращения Oz и Oy и одну неустойчивую ось, проходящую через пару симметричных седловых точек. Таким образом, на ПВЭ имеется два типа прецессионных движений вектора углового момента – вокруг оси Oz (им соответствуют квантовые уровни в верхней части вращательного мультиплета) и вокруг оси Oy (им соответствуют квантовые уровни в нижней части вращательного мультиплета). Анализ стационарных точек показывает, что перестройка ПВЭ наступает при достижении критического значения модуля углового момента:

$$J_{cr.} = \sqrt{V_- - V_+} = I_0 \omega_0 \sqrt{|\cos q_0|} \quad (8)$$

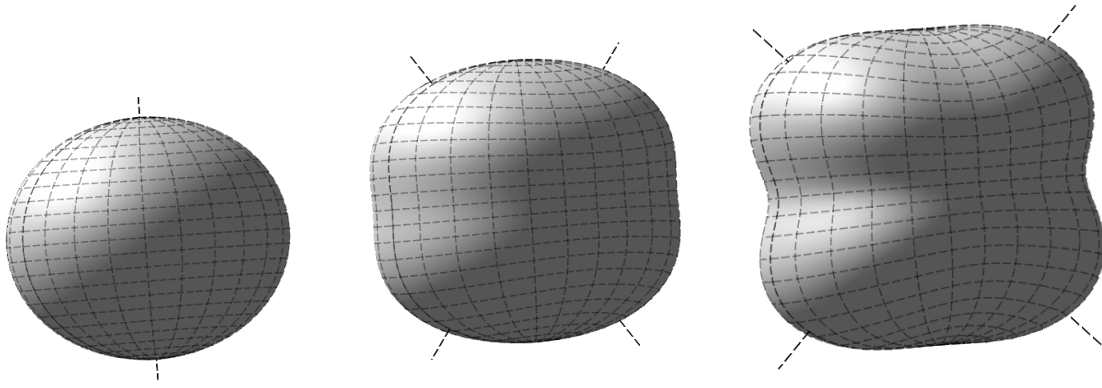


Рис. 4: Перестройка поверхности вращательной энергии H_2O при увеличении модуля вектора углового момента $J = 10, 30, 50$.

При перестройки поверхности две точки максимума теряют свою устойчивость и становятся седловыми точками, в то время как возникают четыре новых точки максимума с координатами $(\theta_e, 0), (\theta_e, \pi), (\pi - \theta_e, 0), (\pi - \theta_e, \pi)$, где $\theta_e = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{V_- - V_+}{J^2} \right)$.

А Про угловой момент..

Покажем истинность следующего результата:

$$\vec{J} = \mathbb{A}\dot{\vec{q}} + \mathbb{I}\vec{\Omega}$$

Рассмотрим угловой момент в лабораторной системе координат.

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{r}_i \times \dot{\vec{r}}_i \right] \\ \dot{\vec{r}}_i &= \mathbb{S}^{-1} \left(\left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] + \dot{\vec{R}}_i \right) \\ \vec{j} &= \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{r}_i \times \mathbb{S}^{-1} \left(\left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] + \dot{\vec{R}}_i \right) \right] = \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i \right] + \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] \right]\end{aligned}$$

Внимательно посмотрим на слагаемое, содержащее двойное векторное произведение:

$$\sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] \right] = \sum_i \left(R_i^2 \vec{\Omega} - \left(\vec{R}_i, \vec{\Omega} \right) \vec{R}_i \right) = \mathbb{I}\vec{\Omega}$$

Используем результат, умножаем обе части на \mathbb{S} , учтем, что $\vec{J} = \mathbb{S}\vec{j}$:

$$\vec{J} = \mathbb{A}\dot{\vec{q}} + \mathbb{I}\vec{\Omega}$$

В Формулы Фробениуса

Рассмотрим блочную матрицу $\mathbb{U} = \begin{bmatrix} \mathbb{U}_{11} & \mathbb{U}_{12} \\ \mathbb{U}_{21} & \mathbb{U}_{22} \end{bmatrix}$, т.ч. $\mathbb{U}_{11} = \left(\mathbb{U}_{11}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots m \\ k=1\dots m}}$, $\mathbb{U}_{22} = \left(\mathbb{U}_{22}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots n \\ k=1\dots n}}$ – обратимые матрицы; $\mathbb{U}_{12} = \left(\mathbb{U}_{12}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots m \\ k=1\dots n}}$, $\mathbb{U}_{21} = \left(\mathbb{U}_{21}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots n \\ k=1\dots m}}$.

Положим $\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{V}_{11} & \mathbb{V}_{12} \\ \mathbb{V}_{21} & \mathbb{V}_{22} \end{bmatrix}$ – это матрица, удовлетворяющая следующему соотношению:

$$\mathbb{U}\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{E}_{m \times m} & \mathbb{O}_{m \times n} \\ \mathbb{O}_{n \times m} & \mathbb{E}_{n \times n} \end{bmatrix} \quad (9)$$

$\mathbb{E}_{m \times m}$ – единичная матрица, $\dim \mathbb{E} = m \times m$

$\mathbb{O}_{m \times n}$ – матрица, заполненная нулями, $\dim \mathbb{O} = m \times n$.

Соотношение (9) эквивалентно следующей системе:

$$\mathbb{U}_{11}\mathbb{V}_{11} + \mathbb{U}_{12}\mathbb{V}_{21} = \mathbb{E}_{m \times m} \quad (10)$$

$$\mathbb{U}_{11}\mathbb{V}_{12} + \mathbb{U}_{12}\mathbb{V}_{22} = \mathbb{O}_{m \times n} \quad (11)$$

$$\mathbb{U}_{21}\mathbb{V}_{11} + \mathbb{U}_{22}\mathbb{V}_{21} = \mathbb{O}_{n \times m} \quad (12)$$

$$\mathbb{U}_{21}\mathbb{V}_{12} + \mathbb{U}_{22}\mathbb{V}_{22} = \mathbb{E}_{n \times n} \quad (13)$$

Выразим из уравнений (11) и (12) V_{12} и V_{21} соответственно:

$$\begin{aligned} V_{12} &= -U_{11}^{-1}U_{12}V_{22} \\ V_{21} &= -U_{22}^{-1}U_{21}V_{11} \end{aligned}$$

Подставляя полученные выражения в уравнения (10) и (13) и выражая V_{11} и V_{22} получаем:

$$\begin{aligned} V_{11} &= (U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1} \\ V_{22} &= (U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1} \end{aligned}$$

Приходим к следующему виду матрицы V :

$$V = \begin{bmatrix} (U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1} & -U_{11}^{-1}U_{12}(U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1} \\ -U_{22}^{-1}U_{21}(U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1} & (U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1} \end{bmatrix}$$

Хитрый прием. Мы нашли выражение для обратной (справа) матрицы, теперь найдем выражение для обратной (слева) матрицы $Q = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{bmatrix}$:

$$QU = \begin{bmatrix} E_{m \times m} & O_{m \times n} \\ O_{n \times m} & E_{n \times n} \end{bmatrix}$$

Проводя аналогичные вычисления приходим к следующему виду матрицы Q :

$$Q = \begin{bmatrix} (U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1} & -(U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1}U_{12}U_{22}^{-1} \\ -(U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1}U_{21}U_{11}^{-1} & (U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1} \end{bmatrix}$$

Так как обратная слева матрица совпадает с обратной справа матрицей, то получаем следующие два тождества:

$$\begin{cases} V_{12} = Q_{12} \\ V_{21} = Q_{21} \end{cases} \implies \begin{cases} U_{11}^{-1}U_{12}(U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1} = (U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1}U_{12}U_{22}^{-1} \\ U_{22}^{-1}U_{21}(U_{11} - U_{12}U_{22}^{-1}U_{21})^{-1} = (U_{22} - U_{21}U_{11}^{-1}U_{12})^{-1}U_{21}U_{11}^{-1} \end{cases}$$

С Теорема Донкина