

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	5
2.2	Обобщенные уравнения Эйлера	7
2.3	Полная система динамических уравнений.	7
3	Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы.	9
3.1	Концепция поверхности вращательной энергии.	12
3.2	Получение ПВЭ модельной системы.	14
3.3	Фазовые траектории одномерной модели.	15
4	Полномерная модель трехатомного гидрида.	18
4.1	Фазовые траектории полномерной модели.	22
A	Про угловой момент..	25
B	Формулы Фробениуса	25

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.

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

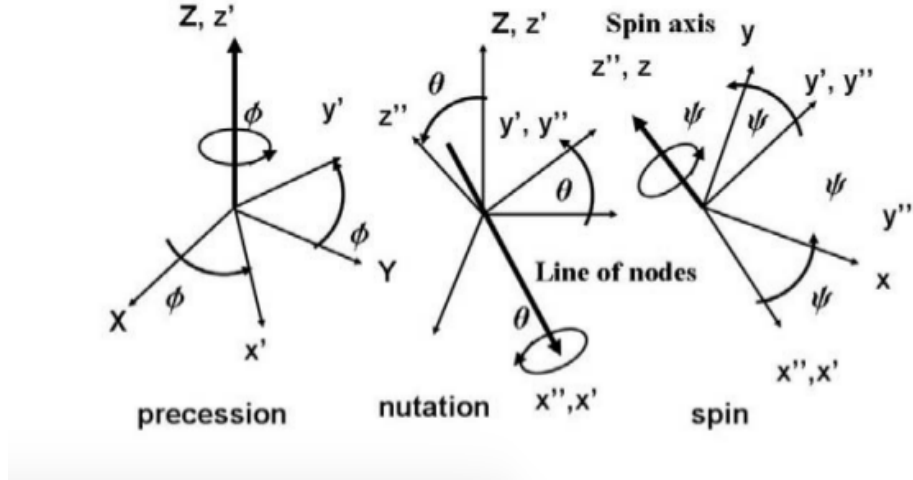


Рис. 1: Углы Эйлера

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.

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

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.

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

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

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

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

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

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

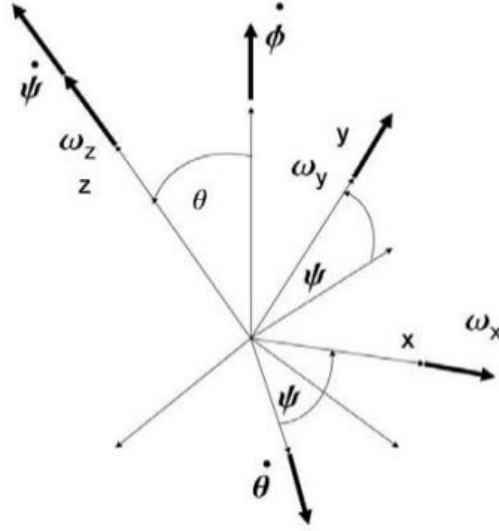


Рис. 2: Угловые скорости

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

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

Введём 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:

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

$$\dot{r}_i^2 = \dot{\vec{r}}_i^\top \dot{\vec{r}}_i = \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right)^\top \mathbb{S}^\top \mathbb{S} \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right) = \dot{R}_i^2 + 2 \dot{\vec{R}}_i^\top [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]^2,$$

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: $\mathbf{a} = \mathbf{a}^\top$.

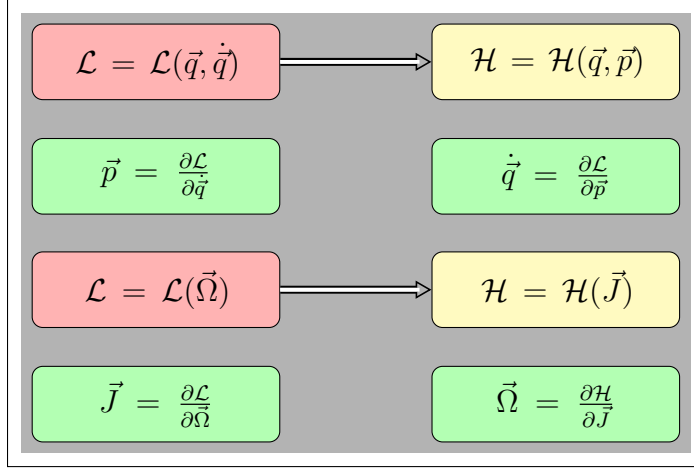
2.1.3 Применение теоремы Донкина

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

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

где \mathbb{B} – блочная матрица:

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



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 искомое представление – $T_{\mathcal{H}}$.

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

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} :

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

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:

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

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

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

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:

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

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.

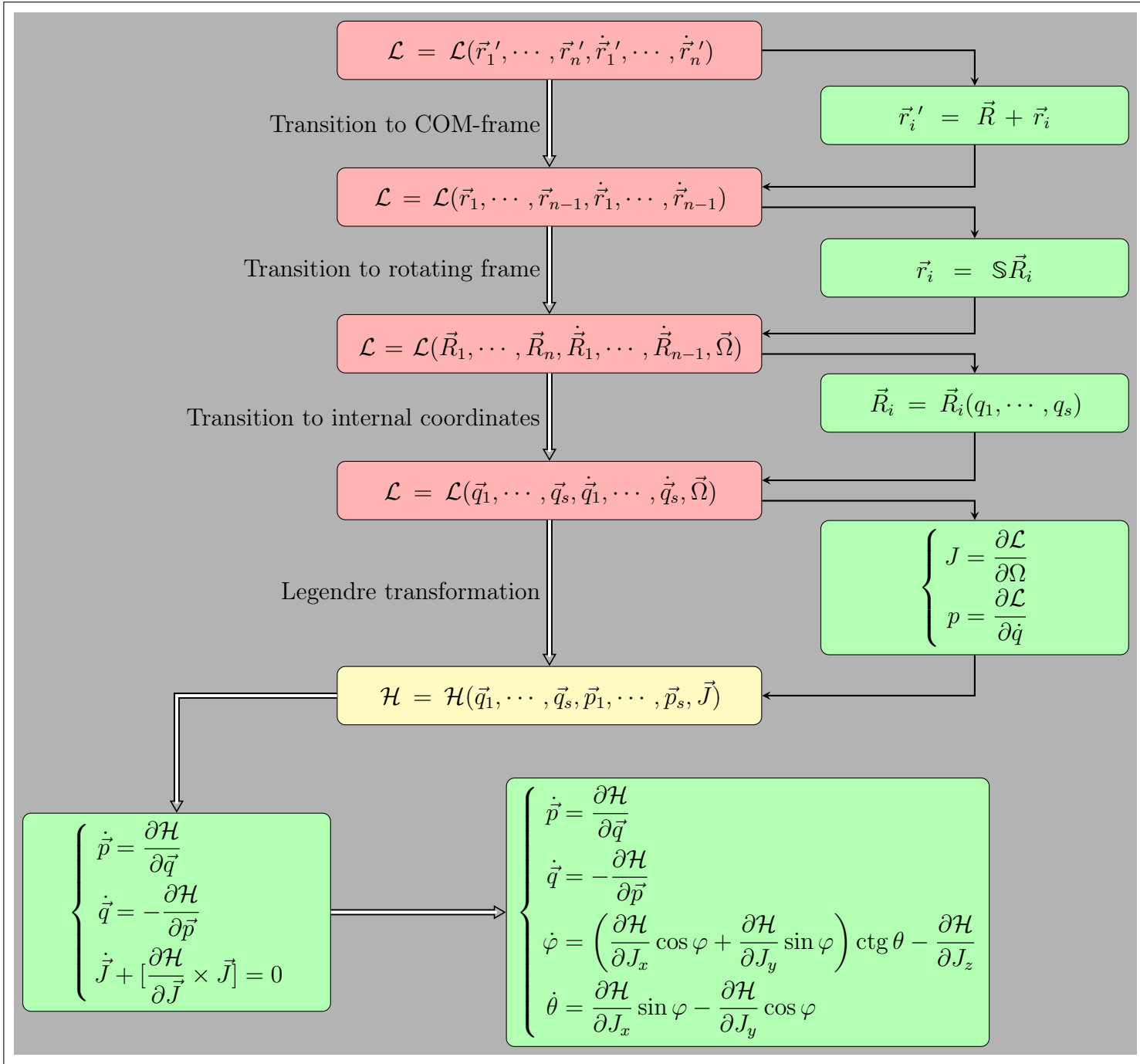
Подводя итог предыдущим выкладкам, определен метод получения точного колебательно-вращательного гамильтониана $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J})$. Полная система динамических уравнений может быть представлена в следующей форме:

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

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.



3 Модель трехатомного гидрида с деформационной степенью свободы.

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.

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.(8) 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 .

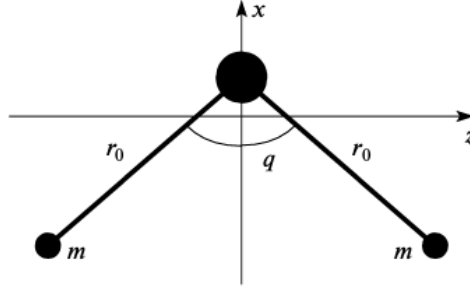


Рис. 3: Молекула H_2X в подвижной системе отсчета.

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 \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} , определяющих кинетическую энергию в форме Лагранжа в подвижной системе координат. Размер матрицы \mathbf{a} равен $\dim \mathbf{a} = s \times s$, где s - количество внутренних степеней свободы, т.е. в данном случае матрица \mathbf{a} является числом: $\mathbf{a} = \frac{I_0}{2}$, где $I_0 = mr_0^2$. Несложные преобразования показывают, что матрица \mathbf{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:

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

Для перехода к кинетической энергии в форме Гамильтона применим формулы, полученные при помощи подхода Фробениуса к обращению блочных матриц. Т.к. $\mathbf{A} = \mathbf{0}$: $\mathbf{G}_{11} = \mathbf{I}^{-1}$,

$G_{12} = G_{21} = 0$, $G_{22} = a^{-1}$. 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:

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

Также отметим, что аналитическая зависимость эффективного потенциала V_{eff} . (получение и смысл, которого будут объяснены в следующей части) от координаты q аналогичен зависимости потенциала $V(q)$. Следовательно квантовую колебательную задачу с потенциалом V_{eff} . можно рассматривать, считая компоненты вектора углового момента J_{α} , $\alpha = (x, y, z)$ параметрами. То есть, спектр собственных значений будет описываться формулой того же вида:

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

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Таким образом, каждый из уровней энергии E_n осциллятора, существовавших в отсутствие вращения, при наличии вращения превращается в полосу, ширина которой определяется диапазоном возможных направлений вектора углового момента при его фиксированной длине (рисунок (4)).

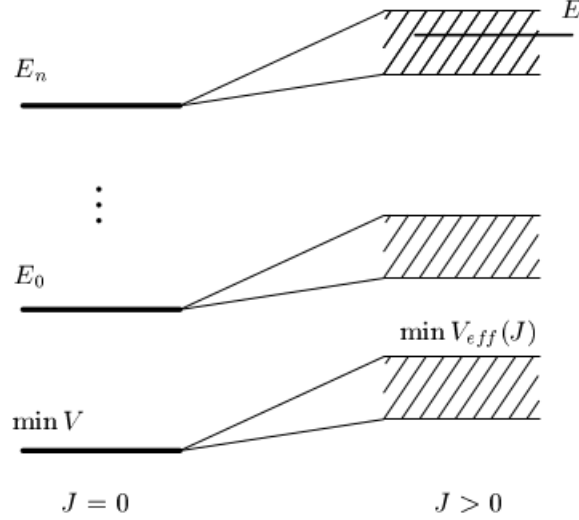


Рис. 4: Система колебательных уровней при отсутствии (слева) и при наличии (справа) вращения для одномерной задачи с потенциалом Пешля-Теллера.

3.1 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. При этом внутримолекулярные колебания отсутствуют, и молекула вращается вокруг фиксированной в пространстве оси. Между приближением Борна-Оппенгеймера и описанной процедурой можно провести определенные аналогии. В рамках первого приближения движения ядерной подсистемы принимают медленными по сравнению с движениями электронной подсистемы, поэтому от суммарного гамильтониана системы переходят к электронному гамильтониану \mathcal{H}_e , параметрически зависящему от ядерных координат. В рамках описанной процедуры принимается, что самым медленным движением является вращение. 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.

3.2 Получение ПВЭ модельной системы.

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 $A_+ = J_z^2 + V_+$, $A_- = J_z^2 + V_-$. Полученное выражение позволяет построить зависимость равновесного значения межсвязевого угла q_e от модуля вектора углового момента J .

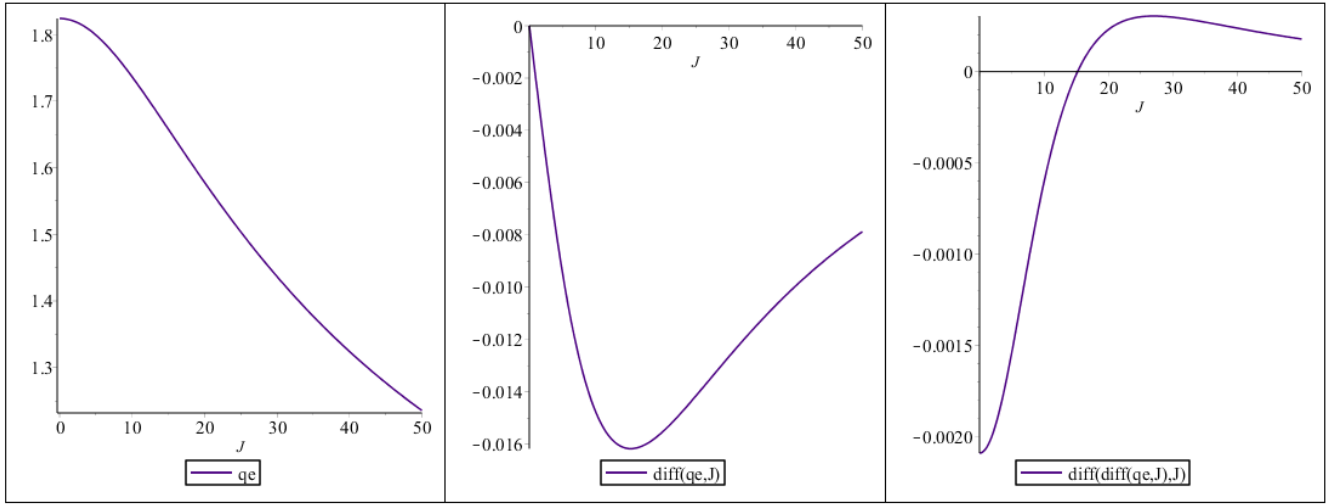


Рис. 5: Зависимость равновесного значения q_e от модуля вектора углового момента J .

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

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

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

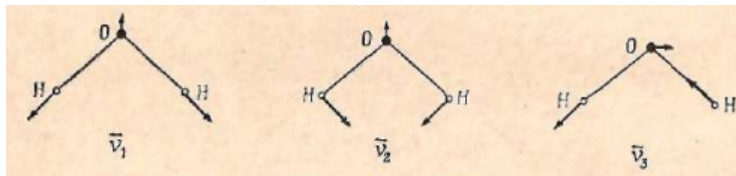
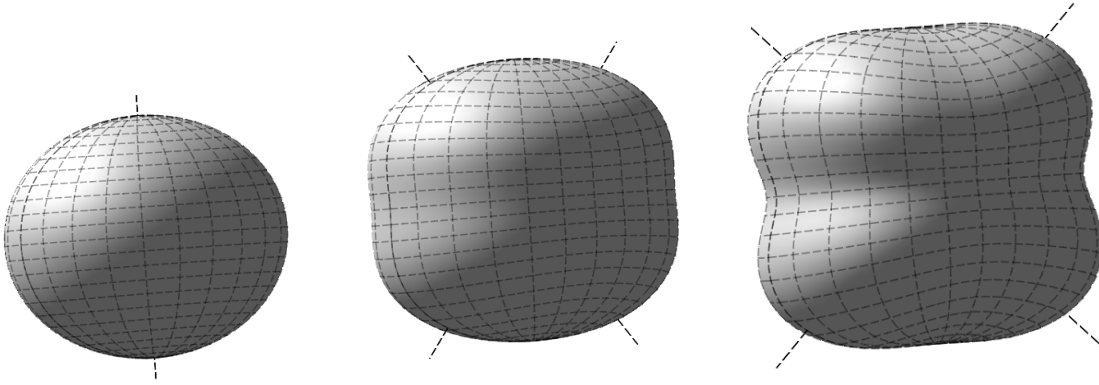


Рис. 6: Форма нормальных колебаний молекулы воды.

	$\angle \text{H-NonMe-H}$	$r_{e, \text{NonMe-H}}, \text{\AA}$	ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	ν_3, cm^{-1}	$\nu_{av.}, \text{cm}^{-1}$
H ₂ O	104°31′	0,95718 ± 0,0003	3656,65	1594,78	3755,79	3706,22
H ₂ S	92°06′	1,3362	2614,56	1182,68	2625	2619,78
H ₂ Se	90°55′	1,460 ± 0,03	2344,50	1034,21	2357,80	2351,15
H ₂ Te	90°15′	1,658	(2000)	860,765	(2000)	(2000)

Рис. 7: Справочные данные по трехатомным гидридам.

Построим несколько поверхностей вращательной энергии для молекулы H₂O при разных значениях модуля вектора углового момента.

Рис. 8: Перестройка поверхности вращательной энергии H₂O при увеличении модуля вектора углового момента $J = 10, 30, 50$.

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:

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

При перестройке 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 $\theta_e = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{V_- - V_+}{J^2} \right)$.

3.3 Фазовые траектории одномерной модели.

Поверхность вращательной энергии является мощным инструментом, позволяющим на качественном уровне анализировать вращательную динамику молекулярной системы. Однако с

ростом полной колебательно-вращательной энергии влияние колебательной подсистемы на вращение молекулы не может быть точно учтено в рамках эффективного гамильтониана. Следовательно необходимо решать полную систему динамических уравнений. При решении полной системы динамических уравнений необходимо надлежащим образом задавать начальные условия.

Система динамических уравнений, полученная из гамильтониана (6), выглядит следующим образом:

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

Решение представленной системы дифференциальных уравнений производилось при помощи математической платформы *Maple 2015*. Возвращаясь к вопросу начальных условий, в качестве начального значения деформационного угла удобно использовать $q_0 = q_e$ (равновесного значения q при фиксированном значении модуля вектора углового момента J). Переписывая выражение модельного гамильтониана (6) через эффективный потенциал $V_{eff.}$, несложно получить начальное значение импульса:

$$E_n = \frac{p_0^2}{I_0} + V_{eff.}(q_0) \quad \Rightarrow \quad p_0 = \sqrt{I_0 \cdot (E_n - V_{eff.}(q_0))}$$

Отметим, что положение E_n внутри энергетической полосы (рисунок (??)) с номером n определяется углами Θ_0, Φ_0 , характеризующими направление вектора углового момента. Подводя итог вышесказанному, проиллюстрируем определение начальных условий системы динамических уравнений в виде блок-схемы.

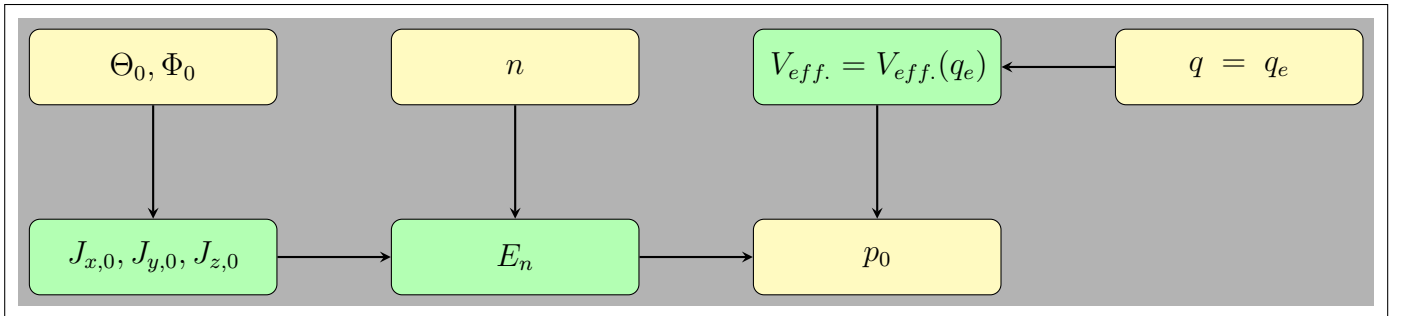


Рис. 9: Схема определения начальных параметров системы.

В результате решения системы дифференциальных уравнений мы получаем функции сферических углов $\Theta(t)$, $\Phi(t)$, функции обобщенных координат $q(t)$ и импульса $p(t)$, зависящие от времени. Фазовым пространством вращательной подзадачи является двумерная сфера,

радиус которой равен модулю вектора углового момента (который является интегралом движением). Фазовые траектории, лежащие на двумерной сфере, описывают динамику конца вектора углового момента и задаются парой углов Φ, Θ , которые мы и получаем в результате решения полной системы динамических уравнений. Таким образом, мы имеем возможность проанализировать изменения, происходящие с фазовым портретом вращательной подзадачи. На рисунке (10) представлена серия фазовых траекторий основного колебательного состояния ($n = 0$), начинающихся в одной точке фазового пространства – $\Phi_0 = 0$ рад., $\Theta_0 = 0.15$ рад., но при разных значениях модуля вектора углового момента J . Для удобства траектории представлены на сферах одинакового радиуса.

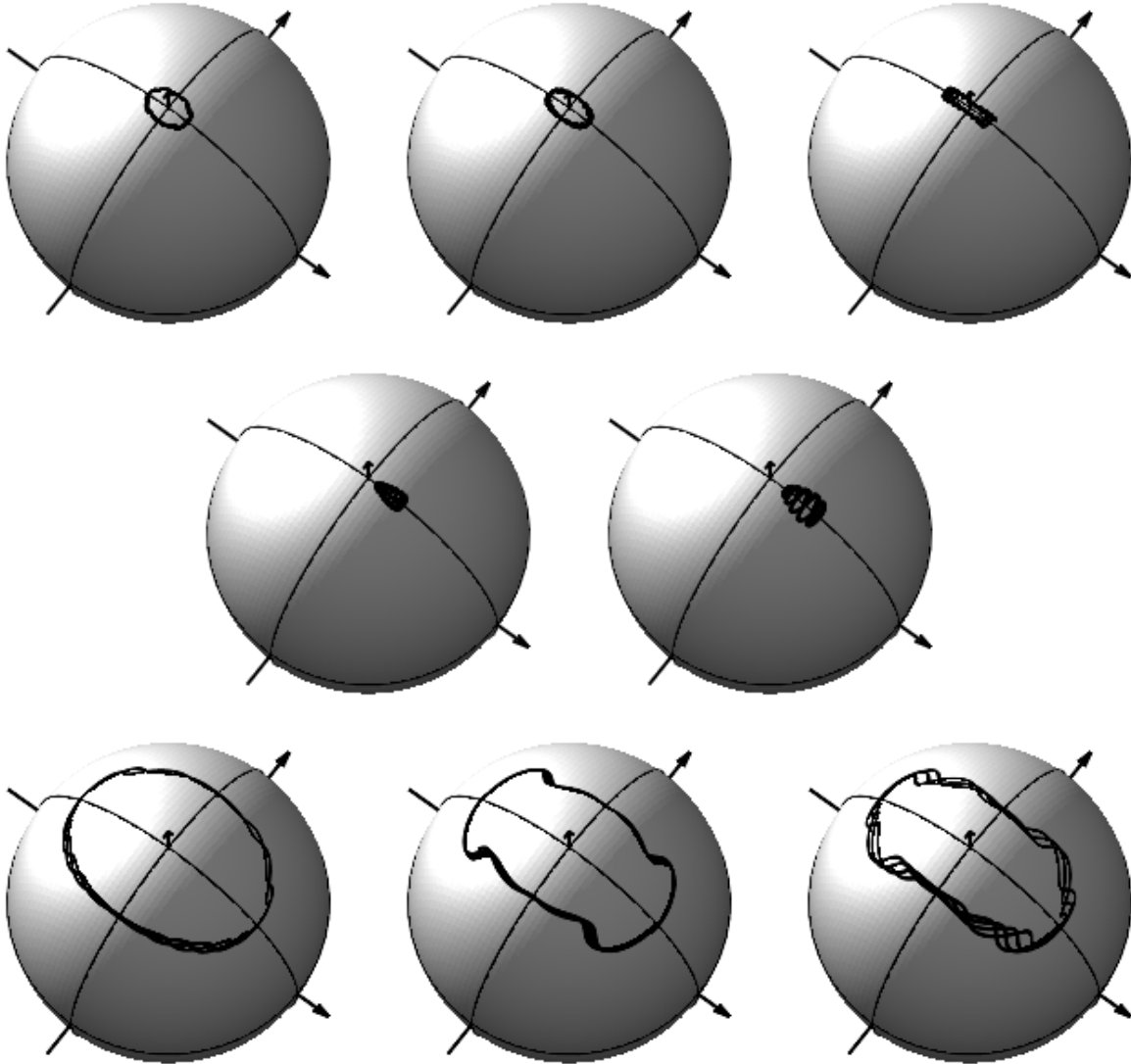


Рис. 10: Динамика вектора углового момента модельной системы с деформационной степенью свободы в основном колебательном состоянии. Начальные параметры системы: **первый ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 10, 15, 20$ (до бифуркации); **второй ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 21, 22$ (после бифуркации); **третий ряд** : $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.75$, $J = 10$ (до бифуркации), 21, 22 (после бифуркации).

Поведение фазовых траекторий в основном колебательном состоянии несколько отличается

от траекторий в других колебательных состояниях. При значениях углового момента меньших критического $J < J_{cr}$, фазовые траектории описывают замкнутые контуры вокруг оси Oz , которые с ростом J уплощаются, прижимаясь к оси Oy . При достижении критического значения $J = J_{cr}$, фазовая траектория "перескакивает", начинает концентрироваться вокруг новой оси устойчивого вращения. Новые фазовые траектории качественно отличаются от предыдущих – они начинают плотным образом заметать область, а не описывать контуры вокруг оси. По виду фазовых траекторий мы можем определить примерное значение критического значения момента – $J_{cr} \approx 21 - 22$. Появление траекторий такого типа подтверждает наличие четырехкратно-вырожденных кластеров в верхней части вращательного мультиплетта.

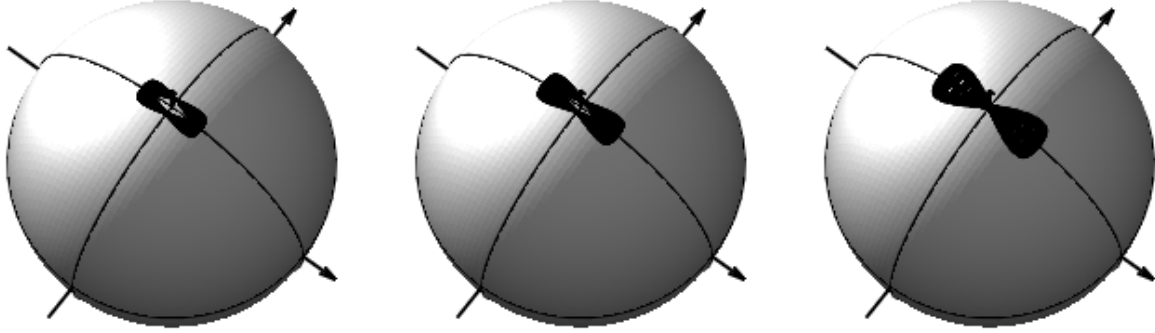
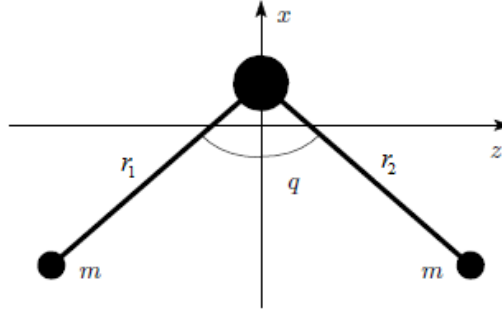


Рис. 11: Динамика вектора углового момента модельной системы с деформационной степенью свободы в первом колебательном состоянии. Начальные параметры системы: $\Phi_0 = 0$, $\Theta_0 = 0.15$, $J = 20, 21, 22$.

В первом колебательном состоянии наблюдается фазовая траектория, которая доказывает смену характера устойчивости оси вращения, располагающейся вдоль оси Oz . Траектории, показанные на рисунке (11), изображают восьмерку и локализуется вокруг новых устойчивых осей вращения, что указывает на существование особой точки типа "центр" в центре восьмерки. С ростом колебательного возбуждения наблюдается уменьшение критического значения J_{cr} . Помимо этого, происходит постепенная делокализация траекторий, что приводит к исчезновению четырехкратно-вырожденных кластеров из вращательного спектра.

4 Полномерная модель трехатомного гидрида.

Рассмотрим модель трехатомного гидрида с одной деформационной и двумя валентными степенями свободы. Предыдущая модель доказала, что основной вклад в колебательно-вращательное взаимодействие вносит именно колебание деформационного типа. Данная модель позволит уточнить полученные результаты, и покажет насколько сильно влияние валентных колебаний на систему, испытывающую колебательно-вращательное движение. В рамках данной модели мы также будем предполагать, что масса центрального атома много больше крайних атомов. На рис.(12) молекула изображена в подвижной системе координат, система координат выбрана так же, как это было сделано в предыдущей модели. Обозначим расстояния между легкими и тяжелым атомами r_1 и r_2 .

Рис. 12: Молекула H_2X в подвижной системе отсчета.

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

$$\begin{cases} x_1 = -r_1 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_1 = 0 \\ z_1 = -r_1 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} x_3 = -r_2 \cos\left(\frac{q}{2}\right) \\ y_3 = 0 \\ z_3 = r_2 \sin\left(\frac{q}{2}\right) \end{cases}$$

Запишем кинетическую энергию в форме Лагранжа в подвижной системе координат. Используем формулы, приведенные в первой части, определяющие вид матриц \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} в общем случае. Количество степеней свободы в данной модели равно $s = 3$, следовательно, размеры всех вышеперечисленных матриц будут равны $\dim \mathbf{a} = \dim \mathbf{A} = \dim \mathbf{I} = 3 \times 3$. Путем несложных преобразований приходим к следующему виду матрицы тензора инерции (который в рамках данной модели не является диагональным):

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} m(r_1^2 + r_2^2) \sin^2(\frac{q}{2}) & 0 & m(r_2^2 - r_1^2) \sin(\frac{q}{2}) \cos(\frac{q}{2}) \\ 0 & m(r_1^2 + r_2^2) & 0 \\ m(r_2^2 - r_1^2) \sin(\frac{q}{2}) \cos(\frac{q}{2}) & 0 & m(r_1^2 + r_2^2) \cos^2(\frac{q}{2}) \end{pmatrix}$$

Составлять матрицы \mathbf{a} , \mathbf{A} будем таким образом, чтобы они давали правильные выражения кинетической энергии (в любом представлении) при использовании вектора обобщенных

координат в форме $\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ q \end{bmatrix}$. Матрица \mathbf{a} оказывается диагональной, причем пара диагональных

элементов оказывается равной (в следствие идентичности, с точностью до номера, атомов 1 и 3): $a_{11} = a_{22} = m$, $a_{33} = \frac{m}{4}(r_1^2 + r_2^2)$. Матрица \mathbf{A} , в отличие от прошлой модели, не является нулевой, она содержит единственный ненулевой элемент: $A_{23} = \frac{m}{2}(r_2^2 - r_1^2)$. Заметим, что при фиксировании двух длин связи $r_2 = r_1 = r_0$, матрица \mathbf{A} становится нулевой.

С учетом выполненных преобразований запишем кинетическую энергию лагранжевого вида в скалярной форме:

$$T_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2}m \left(\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2 + (r_1^2 + r_2^2) \frac{\dot{q}^2}{4} \right) + \Omega_y m \frac{\dot{q}}{2} (r_2^2 - r_1^2) + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbf{I} \vec{\Omega}$$

Для перехода к кинетической энергии в форме Гамильтона применим формулы, полученные при помощи подхода Фробениуса к обращению блочных матриц. Достаточно длинные выкладки приводят к следующему виду элементов блочной матрицы \mathbf{G} , которая определяет

вид кинетической энергии в гамильтоновой форме:

$$\mathbb{G}_{11} = \frac{r_1^2 + r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} \begin{bmatrix} \frac{1}{1 - \cos q} & 0 & \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{\sin q} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{\sin q} & 0 & \frac{1}{1 + \cos q} \end{bmatrix}$$

Матрица \mathbb{G}_{12} содержит единственный ненулевой элемент $(\mathbb{G}_{12})_{32} = -\frac{r_2^2 - r_1^2}{2mr_1^2 r_2^2}$. Матрица \mathbb{G}_{11} является диагональной, причем так же как и матрица \mathbb{a} , содержит пару одинаковых диагональных элементов. $(\mathbb{G}_{11})_{11} = (\mathbb{G}_{11})_{22} = \frac{1}{m}$, $(\mathbb{G}_{11})_{33} = \frac{r_1^2 + r_2^2}{mr_1^2 r_2^2}$. Приходим к следующей скалярной форме гамильтониана в гамильтоновом представлении:

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

где было введено обозначение $I_0 = \frac{2mr_1^2 r_2^2}{r_1^2 + r_2^2}$; p, p_1, p_2 – обобщенные импульсы, сопряженные координатам q, r_1, r_2 , соответственно.

Заметим, что при фиксировании координат $r_1 = r_2 = r_0$ ($p_1 = p_2 = 0$):

$$I_0 = \frac{2mr_1^2 \cdot r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \rightarrow I_0 = mr_0^2,$$

и полученная кинетическая энергия для модельной системы с тремя степенями свободы переходит в кинетическую энергию для системы с одной деформационной степенью свободы.

Итак, приходим к следующему виду модельного гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J_y^2}{2I_0} + \frac{J_z^2}{I_0(1 + \cos q)} + 2\frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J_x J_z}{I_0 \sin q} \right) + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} J_y p + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \\ + \frac{p^2}{I_0} + U(r_1, r_2, q) \quad (9)$$

Потенциал $U(r_1, r_2, q)$ описывает потенциальную поверхность, зависящую от всех трех внутренних степеней свободы. В первом приближении будем считать, что мы можем разбить потенциал на три независимых слагаемых, каждое из которых зависит от одной степени свободы: $U(r_1, r_2, q) = U_1(r_1) + U_2(r_2) + U(q)$. Руководствуясь теми же причинами, что были описаны в обсуждении первой модели, в качестве деформационного потенциала был выбран потенциал Пешля-Теллера. В качестве потенциала валетного типа использовался модельный потенциал гармонического осциллятора и реалистический потенциал Морзе.

$$\left[\begin{aligned} U(r_1, r_2, q) &= k(r_1 - r_0)^2 + k(r_2 - r_0)^2 + \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right) \\ U(r_1, r_2, q) &= D_e(1 - \exp(-a(r_1 - r_e)))^2 + D_e(1 - \exp(-a(r_2 - r_e)))^2 + \frac{1}{2I_1} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right) \end{aligned} \right]$$

(В рамках этой части переобозначим константу в потенциале Пешля-Теллера $I_1 = mr_0^2$.) Константа жесткости k гармонического осциллятора оценивалась по данным, приведенным в таблице (7).

$$\gamma = \frac{1}{\lambda} \implies \nu = \frac{c}{\lambda} = c\gamma \implies \omega = 2\pi\nu = 2\pi c\gamma \implies k = 4\pi^2 c^2 \gamma^2 m,$$

где γ – волновое число, а ω – циклическая частота осциллятора.

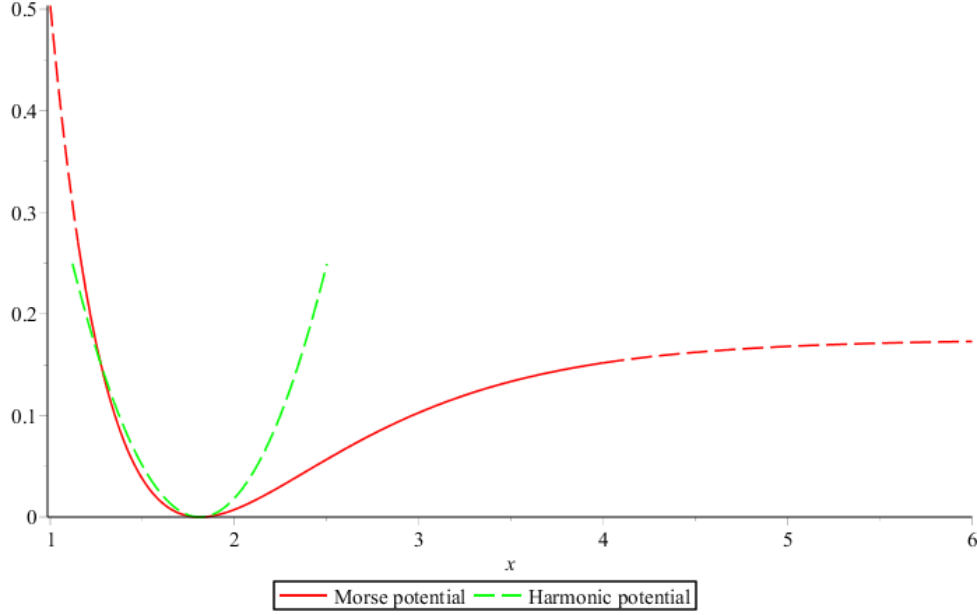


Рис. 13: Графики гармонического потенциала и потенциала Морзе.

Для определения параметров потенциала Морзе была применена следующая процедура. Первая производная показывает, что потенциал Морзе достигает своего минимального значения при $r = r_e$. Аппроксимируя потенциал Морзе в окрестности точки минимума гармоническим потенциалом, выразим постоянную a . В качестве постоянной D_e была взята энергия гидроксильной связи.

$$V(r) = D_e(1 - \exp(-a(r - r_e)))^2$$

$$\frac{dV}{dr} = 2aD_e \exp(-a(r - r_e))(1 - \exp(-a(r - r_e))) \implies \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_e} = 0$$

$$\frac{d^2V}{dr^2} = 2a^2D_e [2 \exp(-a(r - r_e)) - 1] \exp(-a(r - r_e)) \implies k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e} = 2a^2D_e$$

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

Потенциал Морзе может быть проквантован аналитическим образом, его энергетический спектр имеет следующий вид:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\left[h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2}{4D_e},$$

где $\nu_0 = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}}$.

4.1 Фазовые траектории полномерной модели.

Не уточняя вид потенциала в гамильтониане (9), система динамических уравнений выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{2p}{I_0} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} J \sin \Phi \sin \Theta \\ \dot{r}_1 &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} = \frac{p_1}{m} \\ \dot{r}_2 &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_2} = \frac{p_2}{m} \\ \dot{p} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} = \frac{J^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta \sin q}{2I_0(1 - \cos q)^2} - \frac{J^2 \cos^2 \Theta \sin q}{2I_0(1 + \cos q)^2} - \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J^2 \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta \cos q}{I_0 \sin^2 q} - \frac{dU}{dq} \\ \dot{p}_1 &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_1} = \frac{1}{2} \left[\frac{J^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J^2 \sin^2 \Phi \sin^2 \Theta}{2I_0} + \frac{J^2 \cos^2 \Theta}{I_0(1 + \cos q)} \right] \frac{1}{r_1} \left(2 - \frac{I_0}{mr_2^2} \right) - \\ &\quad - \frac{J^2 \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta}{I_0 \sin q} \left[\frac{4r_1 r_2^2}{(r_1^2 + r_2^2)^2} - \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{r_1} \left(2 - \frac{I_0}{mr_2^2} \right) \right] - \frac{p}{mr_1^3} J \sin \Phi \sin \Theta - \frac{dU}{dr_1} \\ \dot{p}_2 &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_2} = \frac{1}{2} \left[\frac{J^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{J^2 \sin^2 \Phi \sin^2 \Theta}{2I_0} + \frac{J^2 \cos^2 \Theta}{I_0(1 + \cos q)} \right] \frac{1}{r_2} \left(2 - \frac{I_0}{mr_1^2} \right) + \\ &\quad + \frac{J^2 \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta}{I_0 \sin q} \left[\frac{4r_1^2 r_2}{(r_1^2 + r_2^2)^2} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{1}{r_2} \left(2 - \frac{I_0}{mr_1^2} \right) \right] + \frac{p}{mr_2^3} J \sin \Phi \sin \Theta - \frac{dU}{dr_2} \\ \dot{\Phi} &= \left[\left(\frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J \cos \Theta}{I_0 \sin q} \right) \cos \Phi + \left(\frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} p \right) \sin \Phi \right] \operatorname{ctg} \Theta - \\ &\quad - \left(\frac{J \cos \Theta}{I_0(1 + \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0 \sin q} \right) \\ \dot{\Theta} &= \left(\frac{J \cos \Phi \sin \Theta}{I_0(1 - \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J \cos \Theta}{I_0 \sin q} \right) \sin \Phi - \left(\frac{J \sin \Phi \sin \Theta}{2I_0} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{2mr_1^2 r_2^2} p \right) \cos \Phi \end{aligned} \right.$$

Решение представленной системы дифференциальных уравнений с потенциалами, описанными выше, производилось при помощи математической платформы *Maple 2015*.

Построим схему определения начальных условий, аналогичную описанной для более простой модельной системы. Первым шагом необходимо задаться значениями энергетических уровней соответствующих потенциалов. Обозначим n – уровень возбуждения деформационного колебания, E_n – энергия соответствующего уровня; n_1, n_2 – уровни возбуждения валентных колебаний, E_{n_1}, E_{n_2} – энергии соответствующих уровней. Найдем эффективный потенциал и

используем тот факт, что гамильтониан является интегралом движения:

$$\begin{aligned}
 V_{eff.} &= \frac{1}{2} \vec{J}^T \mathbb{I}^{-1} \vec{J} + U(q, r_1, r_2) \\
 V_{eff.} &= \frac{J_x^2}{2I_0(1 - \cos q)} + \frac{J_y^2}{m(r_1^2 + r_2^2)} + \frac{J_z^2}{I_0(1 + \cos q)} + \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \frac{J_x J_z}{2I_0 \sin q} + U(r_1, r_2, q) \\
 E_n + E_{n_1} + E_{n_2} &= V_{eff.}(r_{1,0}, r_{2,0}, q_0, \Theta_0, \Phi_0) + \frac{r_{1,0}^2 - r_{2,0}^2}{r_{1,0}^2 + r_{2,0}^2} \frac{J_{y,0}^2}{4mr_{1,0}^2 r_{2,0}^2} + \frac{r_{1,0}^2 - r_{2,0}^2}{2mr_{1,0}^2 r_{2,0}^2} J_{y,0} p_0 + \frac{p_{1,0}^2}{2m} + \frac{p_{2,0}^2}{2m} + \frac{p_0^2}{I_0} \\
 &\quad \begin{cases} J_{x,0} = J \cos \Phi_0 \sin \Theta_0 \\ J_{y,0} = J \sin \Phi_0 \sin \Theta_0 \\ J_{z,0} = J \cos \Theta_0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

Заметим, что если мы возьмем $\Phi_0 = 0$, то $J_{y,0} = 0$, и полученное выражение значительно упростится. Также положим $p_{1,0} = p_{2,0} = 0$, что дополнительно упростит выражение. Приходим к выражению, аналогичному тому, что было выписано для предыдущей модельной системы:

$$E_n + E_{n_1} + E_{n_2} = V_{eff.}(r_{1,0}, r_{2,0}, q_0, \Theta_0, \Phi_0) + \frac{p_0^2}{I_0}$$

Используя полуклассический подход, определим начальные значения $r_{1,0}$, $r_{2,0}$, при которых энергии валентных колебаний равны E_{n_1} и E_{n_2} , соответственно. В случае гармонического потенциала начальное значение длины связи может быть получено в аналитической форме:

$r_1 = r_0 \pm \sqrt{\frac{E_{n_1}}{k}}$, но в случае потенциала Морзе – только численными методами. В качестве начального значения угла q_0 возьмем q_e , которое определяется модулем вектора углового момента и его направлением (выражение (7)). Таким образом, нам осталось определить начальное значение импульса p , которое мы находим исходя из соотношения (4.1), предварительно рассчитав значение эффективного потенциала при заданных условиях (не забывая про то, что $I_0 = I_0(r_{1,0}, r_{2,0})$).

$$p = \sqrt{I_0(E_n + E_{n_1} + E_{n_2} - V_{eff.}(q_0, r_{1,0}, r_{2,0}, \Theta_0, \Phi_0))}$$

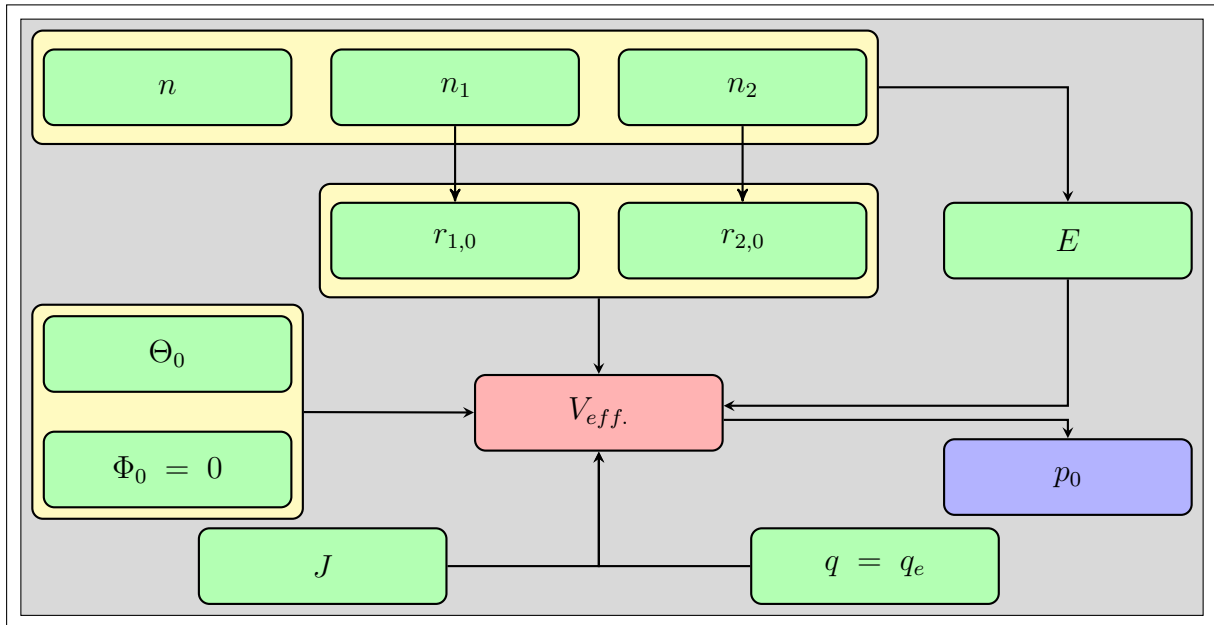


Рис. 14: Схема определения начальных параметров системы.

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:

$$\mathbb{U}\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{E}_{m \times m} & \mathbb{O}_{m \times n} \\ \mathbb{O}_{n \times m} & \mathbb{E}_{n \times n} \end{bmatrix} \quad (10)$$

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

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

Соотношение (10) эквивалентно следующей системе:

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

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

$$\mathbb{U}_{21}\mathbb{V}_{11} + \mathbb{U}_{22}\mathbb{V}_{21} = \mathbb{O}_{n \times m} \quad (13)$$

$$\mathbb{U}_{21}\mathbb{V}_{12} + \mathbb{U}_{22}\mathbb{V}_{22} = \mathbb{E}_{n \times n} \quad (14)$$

Выразим из уравнений (12) и (13) 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 (11) и (14) 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:

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