

ТРАЕКТОРНЫЙ АНАЛИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ

C. B. Петров, C. E. Локштанов*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 февраля 2015 г.

Описан метод анализа вращательной динамики молекулярных систем, основанный на вычислении массива точных классических колебательно-вращательных траекторий. Для произвольной исследуемой системы предлагается составить и численно решить полную систему динамических уравнений, состоящую из уравнений Гамильтона и обобщенных уравнений Эйлера. Для автоматизации процесса вывода и последующего решения динамических уравнений может быть применена система компьютерной алгебры. В рамках описанного подхода прослеживается, как изменяется с ростом колебательного возбуждения картина известной бифуркации во вращательной динамике молекул симметричных трехатомных гидридов. Показано, что проявления бифуркации полностью исчезают в случае, когда уровень колебательного возбуждения достаточно высок.

DOI: 10.7868/S0044451015080027

1. ВВЕДЕНИЕ

В арсенале теоретической молекулярной спектроскопии роль методов классической механики в последние годы заметно ослабла. Основной причиной этого стал рост доступных вычислительных мощностей. С одной стороны, для все большего числа молекулярных систем стало возможным высокоточное квантовое решение. С другой стороны, в областях, где адекватное квантовое рассмотрение задачи даже в обозримом будущем не представляется возможным, распространение получают методы молекулярной динамики, полагающиеся скорее на вычислительную мощь, чем на применение традиционных для классической механики подходов. Тем не менее все еще существуют спектроскопические задачи, в которых анализ классических траекторий изолированной молекулярной системы способен с успехом конкурировать как с квантовыми вычислениями, так и с расчетами, включающими огромное число частиц. В качестве примера таких задач можно привести моделирование континуальных столкновительно-индукционных спектров слабосвязанных систем [1] или вычисление параметров столкновительного уширения вращательных линий [2].

Ценность методов классической механики, впрочем, не ограничивается возможностью получения приближенных количественных результатов в тех случаях, когда квантовая механика «не справляется» со сложностью задачи. Зачастую тесная родственная связь квантовой механики и механики классической позволяет использовать классические представления для лучшего понимания квантовых явлений. Примером такого использования является классическое описание динамики молекулярной системы в случае, когда из-за сильного колебательно-вращательного взаимодействия вращение молекулы даже в грубом приближении не может быть уподоблено вращению жесткого волчка. Как было установлено экспериментально (см. ссылки 1–18 в [3]), в квантовых вращательных спектрах высокосимметричных молекул при достаточно больших значениях углового момента обнаружились группы из четырех и более квазивырожденных уровней, так называемых кластеров, что совершенно не характерно для спектров жестких волчков.

В работе [4] явление кластеризации квантовых уровней энергии было интерпретировано в терминах классического вращения вокруг осей симметрии молекулы. Впоследствии из этой идеи родилась концепция поверхности вращательной энергии [3], представляющей классическую энергию вращения молекулы как функцию, зависящую от направле-

*E-mail: spswix@rambler.ru

ния вектора углового момента при его фиксированной длине. Эта функция может быть получена, например, из эффективного вращательного гамильтониана, в котором операторы компонент углового момента заменяются их классическими аналогами. Стационарные точки на поверхности вращательной энергии всегда существуют парами (что следует из инвариантности вращательной задачи относительно центра инверсии), а ось, проходящая через парные точки, является стационарной осью молекулярного вращения. Удвоенное число эквивалентных стационарных осей определяет число квазивырожденных уровней энергии в той или иной части вращательного мультиплета. Позднее [5] было выявлено, что с увеличением значения углового момента J некоторые из осей теряют устойчивость, при этом могут возникать новые устойчивые оси молекулярного вращения. Подобные бифуркции во вращательной динамике молекулы как раз и соответствуют перестройкам квантовых уровней энергии во вращательных мультиплетах.

При всей плодотворности, концепция поверхности вращательной энергии имеет два серьезных недостатка. Во-первых, не существует универсального метода получения этой поверхности, адекватно описывающей вращательную динамику молекулы для всего множества колебательно-вращательных состояний. Во-вторых, количественные результаты, полученные с помощью поверхности вращательной энергии, заведомо будут носить лишь приближенный характер.

Искрывающая информация о классической колебательно-вращательной динамике содержится в решении полной системы динамических уравнений. Применительно к симметричным трехатомным гидридам приближенный вариант такого подхода был реализован в работе [6], где решение линеаризованных динамических уравнений было использовано для анализа колебательно-вращательного движения вблизи стационарных состояний.

В данной работе мы также сосредоточим внимание на молекулах симметричных трехатомных гидридов (типа H_2O) и на характерной для таких молекул бифуркции во вращательной динамике. Будем рассматривать полную систему динамических уравнений и ее решения — траектории колебательно-вращательного движения. При этом для описания исследуемой системы и получения соответствующих траекторий используем дополнительное упрощение, зафиксировав расстояния между тяжелым центральным и легкими концевыми атомами.

Хочется сразу отметить, что предлагаемый под-

ход ни в коем случае не ограничен рассмотрением систем с предельно малым числом колебательных степеней свободы, использованием модельных потенциалов или же применением других упрощений физической модели. Здесь мы ограничиваемся рассмотрением предельно простой модели по двум причинам. Во-первых, мы хотим продемонстрировать последовательное применение предлагаемого подхода от выписывания функции Гамильтона системы до получения колебательно-вращательных траекторий. В случае сложной системы все промежуточные выкладки были бы слишком объемными для наглядной демонстрации. Во-вторых, уже простейшая модель оказывается достаточной для выявления некоторых особенностей колебательно-вращательной динамики симметричных трехатомных гидридов, которые ранее (насколько известно авторам) в литературе не обсуждались.

2. ОБОВЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ЭЙЛЕРА

Приближение Борна–Оппенгеймера позволяет рассматривать колебательно-вращательную проблему как задачу о динамике многочастичной системы с заданным потенциалом взаимодействия. В отсутствие внешних полей в лабораторной системе отсчета с началом координат в центре масс сохраняется вектор углового момента системы:

$$\mathbf{j} = 0. \quad (1)$$

В колебательно-вращательной задаче удобнее использовать подвижную (неинерциальную) систему отсчета с тем же самым началом координат, оси которой тем или иным способом связаны с молекулой. Связь между обеими системами отсчета осуществляется с помощью матрицы ортогонального преобразования \hat{S} [7], так что компоненты любого вектора в лабораторной системе связаны с компонентами этого же вектора в подвижной линейным образом:

$$\mathbf{J} = \hat{S}\mathbf{j}. \quad (2)$$

Элементы матрицы \hat{S} могут быть выражены через три независимые параметры, например три угла Эйлера.

Используя свойства ортогональности матрицы S , вместо выражения (1) получим

$$\dot{\mathbf{J}} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{J} = 0, \quad (3)$$

где $\boldsymbol{\Omega}$ — угловая скорость подвижной системы относительно неподвижной, зависящая от эйлеровых углов и их производных по времени. Компоненты угловой скорости $\boldsymbol{\Omega}$ являются аргументами функции

Лагранжа, а компоненты вектора углового момента \mathbf{J} — аргументами функции Гамильтона H . Согласно теореме Донкина [8],

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}}, \quad (4)$$

и уравнение (3) преобразуется к виду

$$\dot{\mathbf{J}} + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}} \times \mathbf{J} = 0. \quad (5)$$

В рамках простейшей модели молекулярного вращения — жесткого волчка — уравнения (3) или (5) являются хорошо известными уравнениями Эйлера. Выход за рамки модели жесткого волчка приводит к более сложной вращательной функции Гамильтона (в качестве таковой может рассматриваться, например, классический аналог эффективного вращательного гамильтониана, построенного на основе экспериментальных данных). Тем не менее уравнения (5) остаются в силе, и в этом случае мы будем их называть обобщенными уравнениями Эйлера.

В самом общем случае, наряду с зависимостью от компонент углового момента, функция Гамильтона зависит от внутренних обобщенных координат¹⁾ \mathbf{q} и канонически сопряженных им импульсов \mathbf{p} :

$$H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{J}). \quad (6)$$

При этом обобщенные уравнения Эйлера (5) должны рассматриваться вместе с уравнениями относительно динамических переменных \mathbf{q} и \mathbf{p} , и в качестве таких уравнений естественно взять уравнения Гамильтона

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}.$$

Функция Гамильтона (6) может быть получена следующим образом. Кинетическая энергия системы частиц в лагранжевой форме,

$$T_L = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2,$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -й частицы, в подвижной системе координат имеет вид

$$T_L = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_i]^2 + \boldsymbol{\Omega}^+ \sum_i m_i [\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i], \quad (7)$$

¹⁾ Координаты \mathbf{q} формально соответствуют колебательным степеням свободы, хотя в действительности помимо простых внутримолекулярных колебаний могут описывать как «внутренние вращения» фрагментов молекул, так и межмолекулярные движения в случае, когда пара сталкивающихся молекул рассматривается как единая система.

где $\mathbf{R}_i = \hat{S} \mathbf{r}_i$, а верхний индекс «+» означает операцию транспонирования. Используя связь между декартовыми и внутренними координатами, $\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{q})$, нетрудно получить

$$T_L = \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^+ \hat{I} \boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} \hat{a} \dot{\mathbf{q}} + \boldsymbol{\Omega}^+ \hat{A} \dot{\mathbf{q}}, \quad (8)$$

где \hat{I} — матрица тензора инерции, \hat{a} — матрица относительной кинетической энергии и \hat{A} — матрица кориолисова взаимодействия (все эти матрицы зависят от внутренних координат \mathbf{q}). На основании теоремы Донкина [8] кинетическая энергия в гамильтоновой форме записывается в виде²⁾

$$T_H = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \tilde{I}^{-1} \mathbf{J} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ (\hat{a}^{-1} + \hat{b} \hat{A} \hat{a}^{-1}) \mathbf{p} - \mathbf{p}^+ \hat{b} \mathbf{J}, \quad (9)$$

а сама функция Гамильтона получается добавлением к (9) потенциальной энергии взаимодействующих частиц. В выражении (9) $\tilde{I} = \hat{I} - \hat{A} \hat{a}^{-1} \hat{A}^{-1}$ — матрица модифицированного тензора инерции, а $\hat{b} = \hat{a}^{-1} \hat{A}^+ \tilde{I}^{-1}$.

Величина $J = |\mathbf{J}|$ является интегралом движения, что позволяет использовать лишь два из трех обобщенных уравнений Эйлера. Для этого компоненты углового момента выражим через новые динамические переменные, Θ и Φ :

$$\begin{aligned} J_x &= J \sin \Theta \cos \Phi, \\ J_y &= J \sin \Theta \sin \Phi, \\ J_z &= J \cos \Theta. \end{aligned} \quad (10)$$

Угловые переменные Θ и Φ определяют направление вектора углового момента \mathbf{J} в подвижной системе координат. В принципе, вместо обобщенных уравнений Эйлера мы могли бы взять уравнения Гамильтона, рассматривая в качестве динамических переменных углы Эйлера и канонически сопряженные им импульсы. Но, во-первых, в этом случае увеличится число уравнений, а, во-вторых, динамические переменные Θ и Φ , определяющие направление вектора углового момента, физически гораздо более информативны, чем углы Эйлера и сопряженные им импульсы.

С учетом сказанного выше, полная система динамических уравнений может быть представлена в виде

²⁾ Мы опускаем здесь промежуточные громоздкие выкладки и приводим лишь окончательный результат.

$$\begin{aligned}\dot{\Phi} &= \left(\frac{\partial H}{\partial J_x} \cos \Phi + \frac{\partial H}{\partial J_y} \sin \Phi \right) \operatorname{ctg} \Theta - \frac{\partial H}{\partial J_z}, \\ \dot{\Theta} &= \frac{\partial H}{\partial J_x} \sin \Phi - \frac{\partial H}{\partial J_y} \cos \Phi, \\ \dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}},\end{aligned}\tag{11}$$

где частные производные функции Гамильтона по компонентам момента являются функциями Θ и Φ (помимо зависимости от \mathbf{q} и \mathbf{p}), а величина J входит в эти уравнения как параметр задачи. Углы Θ и Φ определяют двумерную сферу — фазовое пространство вращательной задачи, являющееся подпространством $2s+2$ -мерного (после учета интегралов движения) фазового пространства колебательно-вращательной задачи с s степенями свободы.

Решив систему уравнений (11) и исключив время из полученных зависимостей $\Theta = \Theta(t)$ и $\Phi = \Phi(t)$, получим фазовую вращательную траекторию — траекторию конца вектора \mathbf{J} на поверхности двумерной сферы радиуса J . Строго говоря, эта траектория представляет собой проекцию многомерной фазовой траектории на двумерную сферу. Совокупность вращательных фазовых траекторий с одним и тем же значением J в заданном диапазоне энергий — фазовый портрет — можно поставить в соответствие квантовому вращательному мультиплету с тем же значением J . Особенности фазовых портретов позволяют предсказать структуру вращательных мультиплетов молекулы³⁾.

Отметим, что для произвольной колебательно-вращательной задачи с s колебательными степенями свободы система (11) содержит минимально возможное число динамических уравнений, $2s+2$; т. е. при выводе системы (11) известные интегралы движения колебательно-вращательной задачи были учтены в максимальной степени. Это отличает описанный подход от традиционно применяемых сегодня в области классических траекторий расчетов, когда решаемая система содержит заведомо избыточное число уравнений, а сохранение даже таких очевидных интегралов движения, как энергия и угловой момент, контролируется лишь численно [2]. Другой отличительной чертой предлагаемого подхода является использование в качестве динамических

³⁾ Сказанное, разумеется, не означает, что предлагаемый подход предназначен для анализа только вращательной задачи. Точно так же, исключив время из зависимостей $\mathbf{q}(t)$ и $\mathbf{p}(t)$, можно получить фазовую траекторию колебательной задачи.

переменных компонент вектора углового момента и внутримолекулярных координат. Именно этим «естественным» переменным соответствуют квантовые числа, характеризующие уровни энергии молекул. Получение колебательно-вращательных траекторий непосредственно в этих переменных позволяет избежать необходимости «перевода» результатов расчета в удобное для дальнейшего анализа пространство.

Пример последовательного применения описанного подхода к анализу колебательно-вращательной динамики рассмотрен в следующем разделе.

3. ОСОБЕННОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ СИММЕТРИЧНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим предельно простой модельный объект, имитирующий симметричную трехатомную молекулу типа молекулы воды (H_2X). Во-первых, зафиксируем расстояния между центральным тяжелым и каждым из двух легких атомов, тем самым оставив лишь одну колебательную степень свободы — валентный угол⁴⁾. Кроме того, массу центрального атома будем считать бесконечной.

Несмотря на кажущуюся грубость, такая модель тем не менее позволяет анализировать явления колебательно-вращательного взаимодействия на качественном уровне [9]. Ее адекватность обусловлена тем, что большая доля колебательно-вращательного взаимодействия в реальных симметричных трехатомных гидридах приходится как раз на взаимодействие вращения молекулы с деформационным колебанием.

Выбор подвижной системы координат для нашей системы показан на рис. 1: ось x — биссектриса деформационного угла q , ось y перпендикулярна плоскости молекулы, m — масса легкой частицы, r_0 — расстояние между легкой и тяжелой частицами.

Функция Гамильтона имеет вид

$$H = \frac{J_x^2}{2I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2I_{zz}} + \frac{p^2}{I_0} + V(q),\tag{12}$$

где $I_{xx} = I_0(1-\cos q)$, $I_{yy} = 2I_0$ и $I_{zz} = I_0(1+\cos q)$ — моменты инерции относительно подвижных осей и $I_0 = mr_0^2$, p — импульс, канонически сопряженный угловой координате q .

⁴⁾ В англоязычной литературе такая модель обычно называется “rigid bender”.

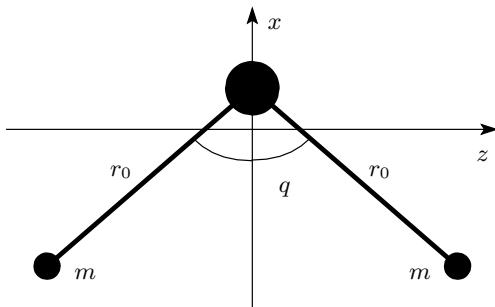


Рис. 1. Подвижная система координат для молекулы H_2X

Полная система динамических уравнений (11) для нашей системы примет вид

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{2}{I_0} p, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial V_{eff}}{\partial q}, \\ \dot{\Theta} &= \frac{J}{2I_0} \sin \Theta \sin \Phi \cos \Phi \frac{1 + \cos q}{1 - \cos q}, \\ \dot{\Phi} &= \frac{J}{I_0} \cos \Theta \left[\frac{\cos^2 \Phi}{1 - \cos q} - (1 + \cos q)^{-1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sin^2 \Phi \right], \end{aligned} \quad (13)$$

где эффективный потенциал

$$V_{eff} = V(q) + \frac{1}{2I_0} \times \\ \times \left(\frac{J_x^2}{1 - \cos q} + \frac{1}{2} J_y^2 + \frac{J_z^2}{1 + \cos q} \right), \quad (14)$$

а компоненты углового момента записываются в соответствии с формулами (10). В качестве внутримолекулярного потенциала $V(q)$ выбирается потенциал Пёшля–Теллера [10] (рис. 2):

$$V = \frac{1}{2I_0} \left(\frac{V_-}{1 - \cos q} + \frac{V_+}{1 + \cos q} \right), \quad (15)$$

где

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

q_0 — равновесное значение угловой координаты, ω_0 — гармоническая частота. Такой выбор молекулярного потенциала обусловлен тем, что он допускает точное решение квантовой колебательной задачи, соответствующий энергетический спектр которой имеет вид [11]

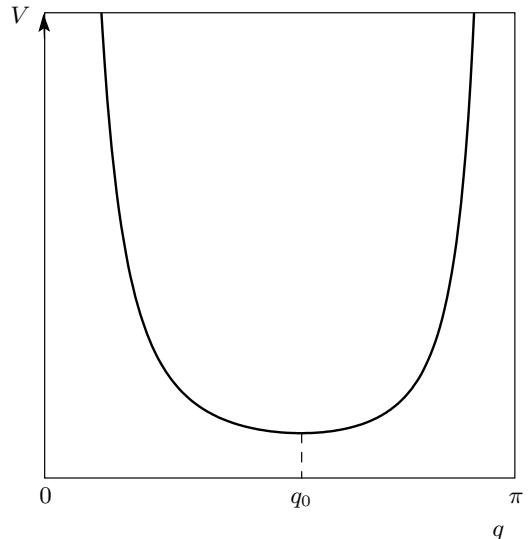


Рис. 2. Потенциал Пёшля – Теллера [10]

$$\begin{aligned} E_n = \frac{1}{I_0} \hbar^2 \left[n + \frac{1}{2\hbar} \left(\sqrt{V_-} + \sqrt{V_+} \right) \right] \times \\ \times \left[n + 1 + \frac{1}{2\hbar} \left(\sqrt{V_-} + \sqrt{V_+} \right) \right], \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (16) \end{aligned}$$

Учитывая, что аналитическая зависимость эффективного потенциала (14) от координаты q аналогична зависимости потенциала $V(q)$, можно рассматривать квантовую колебательную задачу с потенциалом V_{eff} , считая классические компоненты J_α параметрами [12]. Спектр собственных значений будет описываться все той же формулой (16) при замене V_- на $V_- + J_x^2$ и V_+ на $V_+ + J_z^2$. При этом каждый из уровней энергии E_n , существующих в отсутствие вращения, трансформируется в полосу, ширина которой определяется диапазоном возможных направлений вектора \mathbf{J} при его фиксированной длине, как это показано на рис. 3. Каждая из энергетических полос может рассматриваться как классический аналог квантового вращательного мультиплета, и мы можем анализировать решение системы динамических уравнений (13) и соответствующие фазовые траектории в интересующем нас диапазоне энергии, подобающим образом задавая начальные условия. В данной работе мы ограничимся анализом состояний с энергией, соответствующей верхней части вращательных мультиплетов, т. е. тех самых состояний, которые претерпевают резкие изменения в результате классических бифуркаций. Естественно при этом на-

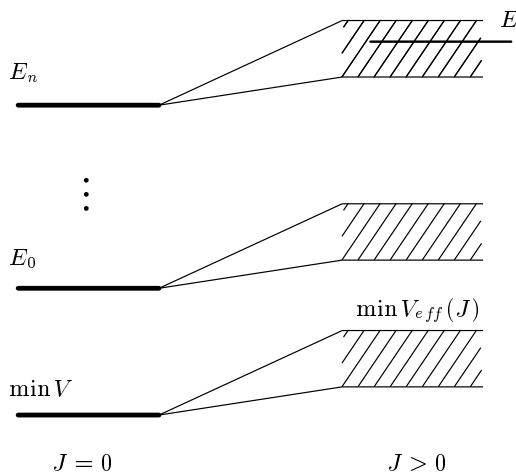


Рис. 3. Система колебательных уровней для одномерной задачи с потенциалом Пёшля – Теллера

чать с нижней энергетической полосы (см. рис. 3)⁵⁾.

Фазовый портрет исследуемой системы во многом определяется ее точками покоя (состояниями равновесия системы), т. е. решением системы уравнений (13), не зависящим от времени. Эти решения можно получить, приравнивая нулю правые части уравнений (13). Одно из таких решений имеет вид

$$\begin{aligned} p_e &= 0, \\ q_e &= \arccos \frac{\sqrt{V_+ + J^2} - \sqrt{V_-}}{\sqrt{V_+ + J^2} + \sqrt{V_-}}, \\ \Theta_e &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Значение энергии, соответствующее этому решению⁶⁾, является верхней границей нижней энергетической полосы в правой части рис. 3. Вектор углового момента в этом состоянии направлен вдоль подвижной оси z . Еще одно из интересующих нас решений имеет вид

$$\begin{aligned} p_e &= 0, \\ q_e &= \frac{\pi}{2}, \\ \Phi_e &= 0 \quad \text{или} \quad \Phi_e = \pi, \\ \Theta_e &= \arcsin \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{V_- - V_+}{J^2} \right)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Это решение существует лишь при $J \geq \sqrt{V_- - V_+}$. Это означает, что для каждой конкретной молекулы

⁵⁾ Анализ соответствующей колебательной динамики не менее интересен, но выходит за рамки данной работы.

⁶⁾ На самом деле с учетом центра инверсии мы имеем два эквивалентных решения, $\Theta_e = 0$ и $\Theta_e = \pi$; значение Φ_e при этом может быть любым.

существует вполне определенное значение величины момента, называемое критическим и определяемое параметрами этой молекулы:

$$J_{cr} = \sqrt{V_- - V_+} = I_0 \omega_0 \sqrt{|\cos q_0|}. \quad (19)$$

Четыре точки на фазовой сфере, $[(\Theta_e; \Phi_e = 0), (\Theta_e; \Phi_e = \pi), (\pi - \Theta_e; \Phi_e = 0), (\pi - \Theta_e; \Phi_e = \pi)]$, определяют положение двух прямых — двух новых осей вращения, — как показано на рис. 4б. В состояниях равновесия (18) вектор углового момента расположен вдоль одной из этих прямых и для каждой из них возможны два направления \mathbf{J} . Значение энергии в каждом из состояний (18) равно энергии состояния (17) при $J = J_{cr}$ и превосходит его при $J > J_{cr}$, т. е. становится верхней границей нижней энергетической полосы на рис. 3.

Характер устойчивости состояний равновесия (17) и (18) определяется видом фазовых траекторий вблизи этих точек. Как видно из рис. 4а, северный и южный полюсы устойчивы при $J < J_{cr}$ и вектор углового момента прецессирует вокруг оси, проходящей через эти точки (т. е. оси z). При $J = J_{cr}$ каждая из этих точек теряет свою устойчивость, однако вблизи каждого из полюсов возникает пара новых устойчивых точек, которые с ростом J удаляются друг от друга (рис. 4б). Угол Θ_e изменяется от 0 при $J = J_{cr}$ до $\pi/4$ при $J \rightarrow \infty$. Вектор углового момента может прецессировать вокруг каждой из двух новых осей⁷⁾, показанных на рис. 4б.

Описанной бифуркации в классической динамике (впервые предсказанной для молекулы воды в работе [14]) соответствует возникновение четырехкратных кластеров в верхней части квантового вращательного мультиплета. Явление кластеризации экспериментально наблюдалось в основном колебательном состоянии для молекул H_2Se [15] и H_2Te [16], а также выявлялось в результате высокоточных вариационных расчетов [17]. По формуле (19) можно вычислить следующие критические значения момента для следующих молекул, в единицах \hbar : $\text{H}_2\text{O} = 22$; $\text{SiH}_2 = 14$; $\text{H}_2\text{Se} = 8$; $\text{H}_2\text{Te} = 5$. Эти значения находятся в согласии с полученными ранее [12, 17, 18].

Состояния равновесия (17) и (18) и решения, близкие к ним (см. рис. 4), соответствуют минимуму

⁷⁾ Следует подчеркнуть, что решение системы (13) вблизи состояний равновесия может ничтожно мало отличаться от решения линеаризованной системы уравнений, однако это утверждение не носит универсального характера. В частности для состояний равновесия типа «центр» (как на рис. 4) траектории исходной системы динамических уравнений и ее линеаризованной версии могут быть принципиально разными [13].

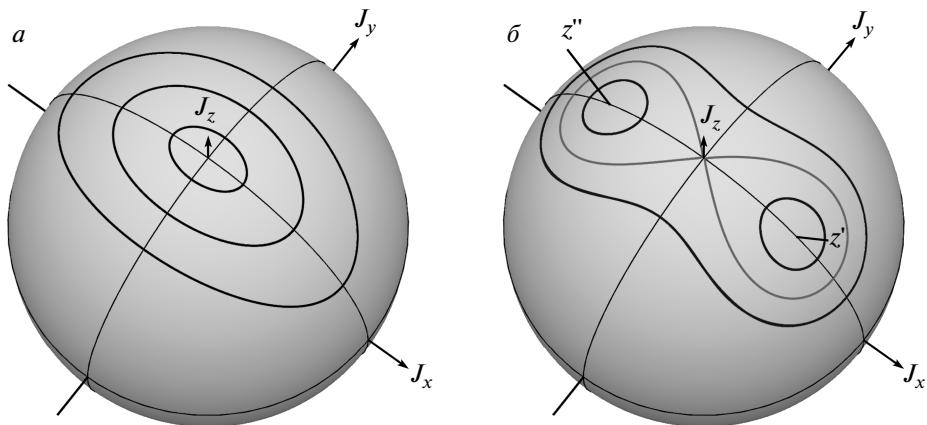


Рис. 4. Вращательные фазовые траектории в окрестности стационарных точек: $a - J < J_{cr}$; $b - J > J_{cr}$, показаны новые стабильные оси вращения, z' и z''

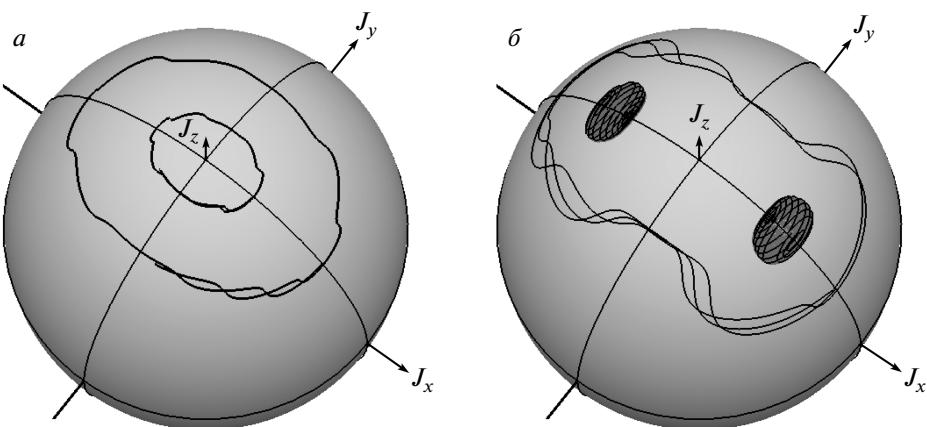


Рис. 5. Вращательные фазовые траектории для основного колебательного состояния: $a - J < J_{cr}$; $b - J > J_{cr}$

му эффективного потенциала (14). Такого рода приближенные решения могут быть получены в принципе для любой молекулы, если в полной системе динамических уравнений (11) искусственно расцепить обобщенные уравнения Эйлера и уравнения Гамильтона. Рассматривая затем компоненты вектора \mathbf{J} как параметры, можно найти стационарные решения уравнений Гамильтона, $\mathbf{q}_e = \mathbf{q}_e(\mathbf{J})$ и $\mathbf{p}_e = \mathbf{p}_e(\mathbf{J})$. Подставляя эти решения в функцию Гамильтона (6) и возвращая статус динамических переменных компонентам углового момента, получим эффективную вращательную функцию Гамильтона $H_r = H(\mathbf{q}_e(\mathbf{J}), \mathbf{p}_e(\mathbf{J}), \mathbf{J})$. Вращательная динамика молекулы будет описываться только обобщенными уравнениями Эйлера (5) с функцией Гамильтона H_r . Нетрудно получить явный вид этой функции [19, 20]:

$$H_r = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \hat{I}^{-1}(\mathbf{q}_e) \mathbf{J} + V(\mathbf{q}_e). \quad (20)$$

Вращение молекулы, описываемое с помощью приближенной вращательной функции Гамильтона (20), можно назвать вращением «мягкого тела», имея в виду, что равновесная геометрия молекулы определяется состоянием вращения: $\mathbf{q}_e = \mathbf{q}_e(\mathbf{J})$. Особый интерес среди решений, описывающих вращение мягкого тела, представляют стационарные состояния, когда $\dot{\mathbf{J}} = 0$. В этом случае стационарные решения уравнений Гамильтона, $\mathbf{q}_e = \mathbf{q}_e(\mathbf{J})$ и $\mathbf{p}_e = \mathbf{p}_e(\mathbf{J})$, следуют из условий $\dot{\mathbf{q}} = 0$ и $\dot{\mathbf{p}} = 0$, которые удовлетворяются точно. Внутримолекулярные колебания при этом отсутствуют, а молекула вращается вокруг фиксированной в пространстве оси. Примером такого вращения как раз и являются решения типа (17) и (18) для описания динамики трехатомных молекул типа молекулы воды.

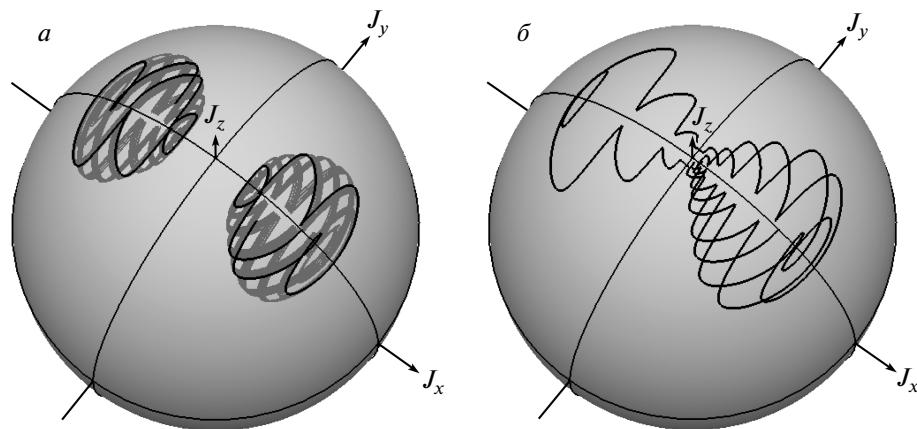


Рис. 6. Вращательные фазовые траектории для возбужденных колебательных состояний $n = 2$ (*а*) и $n = 3$ (*б*) при $J > J_{cr}$

Однако с ростом полной колебательно-вращательной энергии необходимо решать полную систему динамических уравнений (11), надлежащим образом выбирая начальные условия. В частности, для рассматриваемой выше модели трехатомной молекулы в качестве начального значения координаты удобно использовать $q_0 = q_e$, где q_e — значение, при котором эффективный потенциал (14) достигает минимума. Тогда, учитывая, что энергия — интеграл движения, начальное значение импульса

$$p_0 = \sqrt{I_0 [E_n - V_{eff}(q_e)]}. \quad (21)$$

При таком выборе начальных условий q_0 и p_0 решение системы (13) описывает колебательно-вращательную динамику молекулы, соответствующую n -му колебательному состоянию.

Естественно, что q_0 и p_0 зависят от направления вектора \mathbf{J} . Поэтому положение E_n внутри энергетической полосы с данным номером n определяется выбором начальных значений Φ_0 и Θ_0 . При $\Phi_0 = 0$ начальное значение Θ_0 может быть выбрано в соответствии с зависимостью $E_n = E_n(\Theta)$ (уравнения (16) и (10)). Для системы (13) при $J < J_{cr}$ при любом n существуют (как и в случае модели мягкого тела) стационарные решения, в которых вектор \mathbf{J} направлен вдоль положительного направления оси z или противоположно ему. Фазовые траектории для состояний, близких к стационарным, также имеют локальный характер (рис. 5), но являются не такими плавными, как в случае модели мягкого тела (см. рис. 4).

Для колебательного уровня $n = 0$ фазовые траектории усложняются. При $J > J_{cr}$ новые стационарные состояния, аналогичные (18), не возника-

ют, однако вблизи точки (Θ_e, Φ_e) (точки максимума E_n) по-прежнему существуют локализованные траектории. Однако их вид принципиально отличен от изображенных на рис. 4: фазовые траектории не замкнуты и сплошным образом заполняют небольшую окрестность точки (Θ_e, Φ_e) на фазовой сфере (рис. 5б). Тем не менее наличие четырех таких эквивалентных (с одной и той же энергией) траекторий свидетельствует о возможном возникновении четырехкратных кластеров в верхней части квантовых вращательных мультиплетов в основном колебательном состоянии.

С дальнейшим ростом колебательного возбуждения размер интересующих нас областей локализации вращательных траекторий существенно увеличивается (рис. 6а). Видно, как с ростом n локализация фазовых траекторий стремительно нарастает. При дальнейшем росте колебательного возбуждения неизбежно наступит момент, когда на вращательном фазовом портрете станет невозможна отыскать траектории, локализованные в окрестности новых стационарных осей вращения (рис. 6б). Применительно к квантовым спектрам это означает неизбежное исчезновение четырехкратных кластеров в спектрах высоковозбужденных колебательных состояний даже при значениях углового момента, превосходящих критические.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы описали подход к анализу колебательно-вращательной динамики молекулярных систем (молекул, молекулярных пар и т. д.), основанный на соотвлении и последующем численном решении пол-

ной системы динамических уравнений. Для произвольной молекулы с N внутренними степенями свободы мы предлагаем дополнить стандартный набор из $2N$ уравнений Гамильтона парой уравнений, которые мы назвали обобщенными уравнениями Эйлера (5). Результирующая система (11) содержит лишь $2N + 2$ уравнения, однако позволяет полностью описать классическую колебательно-вращательную динамику молекулярной системы без привлечения каких-либо дополнительных приближений.

Для расчета множества классических траекторий (например, столкновительных) малое число уравнений в динамической системе в принципе дает очевидные вычислительные преимущества. Однако на практике избыточное число уравнений часто компенсируется их простой и компактной формой, поэтому в вычислительном плане предложенный наименее вид системы динамических уравнений может и не дать значительного выигрыша по сравнению с другими современными способами проведения классических траекторных расчетов [2].

Тем не менее, на наш взгляд, основная ценность предложенного подхода заключается не в потенциальном увеличении скорости расчета массива классических траекторий, а в возможности проведения такого расчета в естественных переменных колебательно-вращательной задачи. В результате сразу получаются траектории в виде зависимостей от времени внутренних координат и компонент вектора полного углового момента. Таким образом исключается стадия «перевода» рассчитанных траекторий в удобное для последующего анализа пространство.

В разд. 3 продемонстрировано последовательное применение предложенного подхода к анализу колебательно-вращательной динамики простой модельной системы, имитирующей молекулу симметричного трехатомного гидрида (H_2O , H_2S , …). Прослеживается, как с ростом колебательного возбуждения меняется картина известной бифуркации во вращательной динамике таких молекул. Показано, что при достаточно высоком уровне колебательного возбуждения проявления бифуркации полностью исчезают с классического фазового портрета системы, а значит, соответствующие перегруппировки квантовых уровней энергии не будут наблюдаться в спектрах высоковозбужденных колебательных состояний молекул трехатомных гидридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 15-05-00736, 15-03-03302).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Baranov, I. Buryak, S. Lokshtanov et al., Phil. Trans. Roy. Soc. London A **370**, 2691 (2012).
2. F. Thibault, L. Gomez, S. V. Ivanov et al., J. Quantit. Spectrosc. and Radiat. Transfer **113**, 1887 (2012).
3. W. G. Harter and C. W. Patterson, J. Chem. Phys. **80**, 4241 (1984).
4. A. J. Dorney and J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. **42**, 135 (1972).
5. B. I. Zhilinskii and I. M. Pavlichenkov, Ann. Phys. **184**, 1 (1988).
6. I. N. Kozin and I. M. Pavlichenkov, J. Chem. Phys. **104**, 4105 (1996).
7. В. И. Арнольд, *Математические методы классической механики*, УРСС, Москва (2003).
8. Ф. Р. Гантмахер, *Лекции по аналитической механике*, Физматлит, Москва (2001).
9. J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, J. Molec. Spectrosc. **34**, 136 (1970).
10. G. Poeschl and E. Teller, Z. Phys. **83**, 143 (1933).
11. З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике*, т. 1, Мир, Москва (1974).
12. J. Makarewicz, Mol. Phys. **69**, 903 (1990).
13. Л. П. Шильников, А. Л. Шильников, Д. В. Тураев, Л. Чуа, *Методы качественной теории в нелинейной динамике*, ч. 1, Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2004).
14. Б. И. Жилинский, И. М. Павличенков, Опт. и спектр. **64**, 688 (1988).
15. I. N. Kozin, S. Klee, P. Jensen et al., J. Mol. Spectrosc. **158**, 409 (1993).
16. I. N. Kozin, P. Jensen, O. Polanz et al., J. Mol. Spectrosc. **180**, 402 (1996).
17. P. Jensen, G. Osman, and I. N. Kozin, in *Vibrational-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics*, ed. by D. Papousek, Adv. Ser. in Phys. Chem. **9**, 298 (1997).
18. С. В. Петров, Опт. и спектр. **73**, 1107 (1992).
19. С. В. Петров, С. Е. Локштанов, Ж. физ. химии **76**, 1094 (2002).
20. S. V. Petrov and B. M. Kozlovskii, J. Mol. Spectrosc. **243**, 245 (2007).