

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Пыщев Александр Петрович

**ЭФФЕКТИВНАЯ ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ И
ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МОЛЕКУЛАХ**

Специальность 02.00.17 - математическая и квантовая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2004

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Павличенков Игорь Михайлович

кандидат физико-математических наук, доцент
Ищенко Сергей Яковлевич

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова РАН

Защита состоится 18 марта 2004 г. в 16.20 в 337 аудитории Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 при МГУ им. М. В. Ломоносова (119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 18 февраля 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.50,

кандидат химических наук



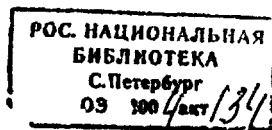
Матушкина Н. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Качественные теоретические модели, позволяющие описывать строение молекулярных спектров, играют важную роль в современной молекулярной спектроскопии. Одной из них является модель эффективной вращательной энергии, которая обобщает модель жесткого ротатора посредством учета эффектов центробежного искажения молекулы при вращении. Эта модель была предложена Вильсоном в 1936 году и с тех пор является важным инструментом в исследовании качественных особенностей во вращательных спектрах молекул, в частности, эффектов кластеризации уровней энергии, которые характерны для вращательных спектров высокосимметричных молекул, а также некоторых других молекул, например, симметричных трехатомных гидридов H_2X . Концепция эффективной вращательной энергии является уникальным средством качественной интерпретации подобных эффектов на уровне классической механики. Особенно привлекательной особенностью этой концепции является то, что многие качественно значимые результаты могут быть получены без использования громоздких численных расчетов, т. е. на уровне аналитических вычислений. Такие вычисления служат существенным дополнением к традиционным квантовым численным расчетам, т.к. часто позволяют прояснить фундаментальную причину появления различных эффектов, и предсказать возможность их спектрального проявления, исходя из самых общих свойств системы (симметрии, распределения атомных масс и т. п.).

Актуальность темы

Несмотря на эффективность обсуждаемой в работе модели, её теоретический анализ весьма неполон. Актуальность такого анализа определяется необходимостью развития унифицированного подхода к описанию эффектов центробежного иска-



жения в молекулах и сведения к общей теоретической основе похожих, но непосредственно никак не связанных, подходов и точек зрения на рассматриваемый вопрос, встречающихся в литературе.

Цель работы

Основной целью работы является последовательный теоретический анализ концепции эффективной вращательной энергии.

Научная новизна

Дано строгое теоретическое обоснование концепции эффективной вращательной энергии, основывающееся на понятии относительного равновесия в молекуле.

Предложено и проанализировано условие инвариантности подвижной системы координат. Проведен теоретический анализ симметричных аспектов метода эффективной вращательной энергии. Доказаны строгие утверждения о симметрии эффективной вращательной энергии и зависимости точечной группы симметрии искаженной конфигурации молекулы от направления вектора углового момента в подвижной системе координат.

Предложена общая схема разложения эффективной вращательной энергии по компонентам углового момента.

На основании полученных общих результатов предложено аналитическое описание бифуркации во вращательной динамике симметричных трехатомных гидридов.

Научная и практическая значимость работы

В работе проведен теоретический анализ концепции эффективной вращательной энергии, которая является важным инструментом, позволяющим интерпретировать (или даже предсказывать) появление особенностей во вращательных спектрах

молекул.

Положения, выносимые на защиту

- Обоснование метода эффективной вращательной энергии, основывающееся на понятии относительного равновесия в молекуле.

- Анализ условия инвариантности подвижной системы координат и его следствий. Симметричный анализ метода эффективной вращательной энергии.

- Анализ разложения эффективной вращательной энергии по компонентам углового момента в подвижной системе координат и сравнение с теорией эффективных вращательных гамильтонианов.

- Аналитическое описание бифуркации во вращательной динамике симметричных трехатомных гидридов H_X , X — O, S, Se, Te.

Публикации и апробация работы

По результатам диссертации опубликовано три печатные работы и одна работа в сборнике тезисов научной конференции. Материалы диссертации докладывались на научном семинаре лаборатории строения и квантовой механики молекул Химического факультета МГУ, а также на международной конференции "High Resolution Molecular Spectroscopy" (Прага, 2000).

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, трех приложений и списка литературы из 61 наименования. Работа изложена на 101 странице и включает 13 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассматриваются различные подходы к описанию эффектов центробежного искажения в молекулах. Начинается глава с общего анализа системы дифференциальных уравнений, описывающих классическую динамику системы ядер в молекуле. Наличие трансляционной и вращательной симметрии позволяет произвести редукцию системы динамических уравнений, в результате которой она принимает вид [1]

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{J}} = \mathbf{J} \times \frac{\partial H_{rv}}{\partial \mathbf{J}}, \\ \dot{q}_k = \frac{\partial H_{rv}}{\partial p_k}, \\ \dot{p}_k = -\frac{\partial H_{rv}}{\partial q_k}, \end{cases} \quad (1)$$

где H_{rv} — колебательно-вращательная функция Гамильтона, $\mathbf{J}$ — вектор полного углового момента в некоторой подвижной системе координат, q_k — внутренние координаты, а p_k — канонически сопряженные к ним импульсы. Стационарные точки системы (1) соответствуют относительным равновесиям системы, т. е. таким решениям, при которых система ядер в молекуле равномерно вращается вокруг неподвижной оси, проходящей через центр масс, с постоянными во времени межъядерными расстояниями. Понятие относительного равновесия является центральным при описании эффектов центробежного искажения в молекулах. Из (1) получаются следующие явные условия относительного равновесия [1]:

$$\mathbb{I}(q_e)\mathbf{J}_e = \lambda\mathbf{J}_e, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{1}{2}(\mathbf{J}_e, \mathbb{I}^{-1}(q)\mathbf{J}_e) + V(q) \right) \Big|_{q_e} = 0, \quad (3)$$

где $\mathbf{J}_e$ и q_e — соответствующие относительному равновесию значения $\mathbf{J}$ и q , $\mathbb{I}(q)$ — тензор инерции в подвижной системе координат, а $V(q)$ — внутримолекулярный потенциал. Из условия

(2) следует, что ось вращения при относительном равновесии должна совпадать с главной осью инерции соответствующей искаженной конфигурации. Условие (3) есть условие стационарности эффективного потенциала, центробежная добавка в котором зависит от вектора углового момента $\mathbf{J}$ в подвижной системе координат.

Наиболее простым подходом к решению системы уравнений (2) и (3) является следующий. Если в качестве подвижной системы координат использовать систему главных осей инерции, то условие (3) можно переписать в более простом виде [2]

$$\frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{J^2}{2I_\alpha(q)} + V(q) \right) \Big|_{q_e} = 0, \quad (4)$$

где $I_\alpha(q)$, $\alpha = 1, 2, 3$ — главные моменты инерции как функции от внутренних координат. Условие (4) есть условие стационарности одного из трех приведенных эффективных потенциалов, которые параметрически зависят лишь от величины углового момента J . Уравнения (4) в силу их простоты являются очень удобным инструментом для численного расчета относительных равновесий в молекуле. Однако теоретический анализ относительных равновесий с использованием приведенных эффективных потенциалов оказывается затруднительным.

В 1936 году Вильсон [3], исходя из условия (3), определил функции

$$Q_k(\mathbf{J}) = q_k^0 + Q_k^{(2)}(\mathbf{J}) + Q_k^{(4)}(\mathbf{J}) + \dots, \quad (5)$$

$$h(\mathbf{J}) = \frac{1}{2}(\mathbf{J}, \mathbf{I}^{-1}(q_0)\mathbf{J}) + h^{(4)}(\mathbf{J}) + \dots, \quad (6)$$

где $q_0 = \{q_k^0\}$ — внутренние координаты в равновесной конфигурации молекулы, $\{Q_k(\mathbf{J})\}$ — координаты точки минимума эффективного потенциала, а $h(\mathbf{J})$ (эффективная вращательная энергия) — соответствующее минимальное значение. В 1984 году Хартер и Паттерсон [4] предложили простую интерпретацию эффективной вращательной энергии, согласно которой

$h(\mathbf{J})$ определяет динамику вектора момента в подвижной системе координат посредством уравнения, аналогичного уравнению Эйлера для вращения твердого тела:

$$\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{J} \times \frac{\partial h}{\partial \mathbf{J}}. \quad (7)$$

Стационарные точки уравнения (7), т.е. те точки, для которых

$$\frac{\partial h_{\mathbf{J}}}{\partial \theta} = \frac{\partial h_{\mathbf{J}}}{\partial \phi} = 0, \quad (8)$$

где $h_{\mathbf{J}}$ есть значение эффективной вращательной энергии при $|\mathbf{J}| = J$, определяют направления стационарных осей вращения молекулы. Особенно важную роль играют точки максимума и минимума, в окрестности которых динамика вектора $\mathbf{J}$ имеет прецессионный характер; квазиклассическое квантование такого движения позволяет дать интерпретацию возникновения кластеров вращательных уровней энергии [4].

Нами показано, что в действительности условие (8) имеет совершенно строгий характер: оно определяет те направления вектора $\mathbf{J}$, которые отвечают относительным равновесиям системы. Значения внутренних координат, соответствующие относительному равновесию, могут быть найдены при этом как $(q_k)_e = Q_k(\mathbf{J}_e)$ (см. уравнение (5)). Таким образом, концепция эффективной вращательной энергии имеет физическую интерпретацию не только в рамках подхода Хартера и Паттерсона, но и в рамках строгого подхода, который основывается на системе динамических уравнений (1).

Важным свойством относительных равновесий является их устойчивость. В рамках подхода Хартера и Паттерсона характер устойчивости стационарного решения определяется типом соответствующей стационарной точки функции $h_{\mathbf{J}}$. В случае же строгого подхода ситуация существенно сложнее ввиду наличия связи с колебательными степенями свободы. Монтальди и Роберте [5], используя более формальный подход к задаче,

показали, что относительное равновесие, соответствующее минимуму функции h_J , является устойчивым по Ляпунову, а относительное равновесие, соответствующее седловой точке функции h_J , является неустойчивым по Ляпунову. В заключительной части первой главы показывается, что аналогичные результаты получаются и в рамках рассматриваемого в настоящей работе подхода.

Вторая глава посвящена анализу концепций эффективной вращательной энергии и приведенных эффективных потенциалов с точки зрения симметрии. Несмотря на то, что эффективная вращательная энергия может быть записана в произвольной подвижной системе координат, для ее инвариантности относительно преобразований из точечной группы симметрии молекулы необходимо ввести дополнительное условие на подвижную систему координат. Если задана некоторая подвижная система координат, то смещение ядер из равновесной конфигурации будем называть допустимым, если при этом смещении оси подвижной системы координат не поворачиваются.

Условие инвариантности. Семейство всех допустимых относительно рассматриваемой подвижной системы координат смещений ядер инвариантно относительно преобразований из точечной группы симметрии молекулы.

Условие инвариантности является условием, которое обеспечивает согласованность операций симметрии на $(3N-3)$ -мерном пространстве конфигураций и на пространстве внутренних координат. Это условие является очень естественным, и многие часто используемые подвижные системы координат (например, экартова система координат и система главных оси инерции) ему удовлетворяют. Важным следствием условия инвариантности является следующий факт:

Элементы симметрии, которые сохраняются при допусти-

мых смещениях ядер, сохраняются в строгом смысле (т. е. соответствующие оси и плоскости симметрии не поворачиваются).

Ключевыми результатами этой главы являются следующие утверждения:

- *Если подвижная система координат удовлетворяет условию инвариантности, то эффективная вращательная энергия $h(J)$ инвариантна относительно группы симметрии, которая порождается точечной группой симметрии молекулы и инверсией.*
- *Точечная группа симметрии конфигурации относительного равновесия в подвижной системе координат, удовлетворяющей условию инвариантности, совпадает с группой тех преобразований из точечной группы симметрии молекулы, которые переводят ось вращения саму в себя (при этом единичный вектор, направленный вдоль оси вращения, может изменять направление).*

Эти утверждения позволяют предсказывать существование семейств относительных равновесий с заданной осью вращения и точечной группой симметрии.

В **третьей главе** выводятся и анализируются явные формулы для эффективной вращательной энергии $h(J)$ и функций $Q_k(J)$. Предложена простая и общая схема получения явных выражений для членов в разложениях (5) и (6). В случае, когда в качестве подвижной системы координат используется экартова система координат, а в качестве внутренних координат используются нормальные координаты, получаются следующие явные формулы для членов четвертого и шестого порядка в эффективной вращательной энергии:

$$h^{(4)}(J) = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta}, \quad (9)$$

$$h^{(6)}(\mathbf{J}) = \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} J_{\epsilon} J_{\zeta}, \quad (10)$$

где

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2I_{\alpha}^0 I_{\beta}^0 I_{\gamma}^0 I_{\delta}^0} \sum_k \frac{a_k^{\alpha\beta} a_k^{\gamma\delta}}{\lambda_k} \quad (11)$$

— тензор Вильсона-Говарда [3], а

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta} = & \frac{1}{I_{\alpha}^0 I_{\beta}^0 I_{\gamma}^0 I_{\delta}^0 I_{\epsilon}^0 I_{\zeta}^0} \left[\frac{3}{4} \sum_{lm\mu} \frac{a_l^{\alpha\mu} a_m^{\mu\beta} a_l^{\gamma\delta} a_m^{\epsilon\zeta}}{\lambda_l \lambda_m I_{\mu}^0} \right. \\ & \left. - \sum_{lmn} \frac{\zeta_{ln}^{\alpha} \zeta_{mn}^{\beta} a_l^{\gamma\delta} a_n^{\epsilon\zeta}}{\lambda_l \lambda_m} + \frac{1}{6} \sum_{lmn} \frac{k_{lmn} a_l^{\alpha\beta} a_m^{\gamma\delta} a_n^{\epsilon\zeta}}{\lambda_l \lambda_m \lambda_n} \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

Здесь λ_k — диагональные элементы матрицы вторых производных потенциала $V(q)$ в равновесной конфигурации q_0 , k_{lmn} — производные третьего порядка потенциала $V(q)$ в равновесной конфигурации, I_{α}^0 — главные моменты инерции в равновесной конфигурации, $a_k^{\alpha\beta} = \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \big|_{q_0}$ — производные тензора инерции в равновесной конфигурации, а ζ_{kl}^{α} — кориолисовы постоянные. Выражения (9), (10) являются классическими аналогами соответствующих слагаемых в квантовом эффективном вращательном гамильтониане молекулы. Если в этом гамильтониане заменить операторы компонент углового момента в подвижной системе координат на соответствующие классические переменные, то поправки четвертой и шестой степени будут иметь в точности вид (9), (10).

В четвертой главе рассматривается приложение полученных в предыдущих главах результатов к проблеме описания бифуркации во вращательной динамике симметричных трехатомных гидридов H_2X , $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Возможность появления этой бифуркации была теоретически предсказана в 1988 году Жилинским и Павличенковым [6]. В рамках концепции эффективной вращательной энергии появление бифуркации может быть описано следующим образом: при значении величины момента

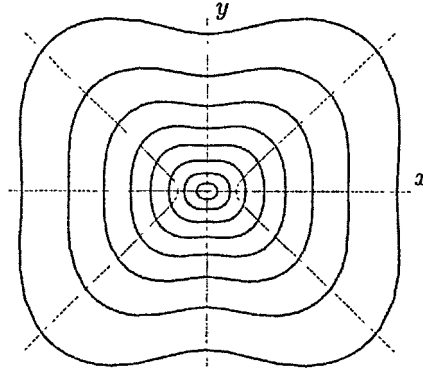


Рис. 1: Радиальные графики функций $E_J(\phi)$ при различных J и положение соответствующих стационарных точек (пунктирные линии).

J , меньшем некоторого критического значения J_{cr} , у функции h_J существует ровно 6 стационарных точек (как в случае твердого тела), а при $J > J_{\text{cr}}$ появляется четыре дополнительных максимума. На рисунке 1 изображены радиальные графики соответствующих сечений $E_J(\phi)$ (значение эффективной вращательной энергии в зависимости от угла поворота ϕ вектора $\mathbf{J}$ в плоскости молекулы). Появление максимумов приводит к возникновению четырехкратно вырожденных кластеров в верхних частях вращательных мультиплетов при $J > J_{\text{cr}}$.

Наиболее простой моделью, позволяющей описать упомянутый эффект бифуркации, является модель жестких связей, в которой длины связей $ИХ$ "заморожены" [6]. В рамках этой модели существует очень простая и наглядная интерпретация возникновения дополнительных относительных равновесий. При значении валентного угла, равном

$$\alpha_{\text{cr}} = \arccos \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{X}} + m_{\text{H}}}, \quad (13)$$

главные моменты инерции, соответствующие плоскости моле-

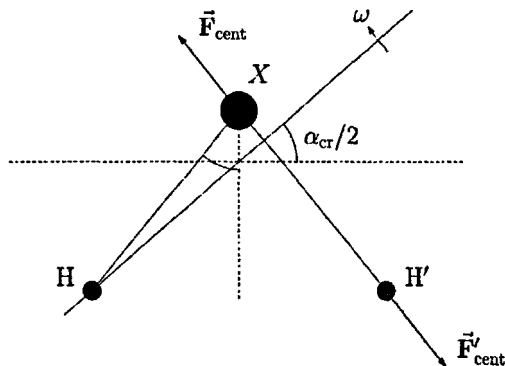


Рис. 2: Ось вращения с углом $\phi = \alpha_{\text{cr}}/2$ в гипотетической молекуле H_2X с конфигурацией симметричного волчка.

кулы, совпадают, и молекула становится (случайным) симметрическим волчком. Если предположить, что равновесное значение валентного угла в рамках модели жестких связей совпадает с α_{cr} (что оправдано, т.к. при $m_X \gg m_H$ имеем $\alpha_{\text{cr}} \approx \pi/2$), то ось вращения, проходящая через центр масс и атом H, будет перпендикулярна связи XH' , что приводит к компенсации центробежных сил силами реакции связи (см. рисунок 2).

Основным результатом этой главы является аналитическое описание рассматриваемой бифуркации без предположения "замороженности" связей. Если в качестве внутримолекулярного потенциала рассмотреть функцию

$$V(\alpha, l_1, l_2) = V_{\text{rb}}(\alpha) + \frac{N_l}{2}(l_1 - l)^2 + \frac{N_l}{2}(l_2 - l)^2, \quad (14)$$

где α — величина валентного угла HXH , l_1, l_2 — длины связей HX , то условие

$$N_l > \frac{m_X + m_H}{m_X} N_\alpha, \quad (15)$$

где

$$N_\alpha = \frac{2}{l^2} \frac{\partial^2 V_{\text{rb}}}{\partial \alpha^2} \Big|_{\alpha_{\text{cr}}}, \quad (16)$$

является достаточным условием возникновения бифуркации. В пределе $m_X \gg m_H$ условие (15) принимает вид

$$\omega_{1(3)} > \omega_2, \quad (17)$$

где $\omega_1 \approx \omega_3$ — частоты валентных колебаний, а ω_2 — частота деформационного колебания. Для критического значения углового момента получается следующая формула:

$$J_{cr} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\omega_2^2}{\omega_{1(3)}^2}}} J_{cr}^{(rb)}, \quad (18)$$

где

$$J_{cr}^{(rb)} = \frac{\omega_2}{4A} \sqrt{\frac{A-B}{C}} \quad (19)$$

— значение критического момента в модели жестких связей [7], A , B , C — вращательные постоянные. Так как в молекулах H_2X отношение частот равно $\omega_{1(3)}/\omega_2 \approx 2.3$, значение J_{cr} должно быть примерно на 10% больше, чем значение $J_{cr}^{(rb)}$. Этот результат согласуется с известными критическими значениями углового момента (в единицах h): 18.9 (16.9) для H_2S , 12.5 (11.4) для E^+Se , и 9.3 (8.5) для H_2Te (значения в скобках соответствуют модели жестких связей) [8].

Список цитируемой литературы

1. I. N. Kozin, R. M. Roberts, J. Tennyson. Symmetry and structure of rotating H_3^+ . // J. Chem, Phys. - 1999. - V.I 11, N1. - P. 140-150.
2. R. G. Littlejohn, M. Reinsch. Gauge fields in the separation of rotations and internal motions in the n-body problem. // Rev. Mod. Phys. - 1997. - V.69, N1. - P. 213-275.

3. E. B. Wilson, Jr. The effect of rotational distortion on the thermodynamic properties of water and other polyatomic molecules. // J. Chem. Phys. - 1936. - V.4, N8. - P. 526-528.
4. W. G. Harter, C. W. Patterson. Rotational energy surfaces and high-J eigenvalue structure of polyatomic molecules. // J. Chem. Phys. - 1984. - V.80, N9. - P. 4241-4261.
5. J. A. Montaldi, R. M. Roberts. Relative equilibria of molecules. // J. Nonlinear Sci. - 1999. - V. 9, N1. - P. 53-88.
6. Б. И. Жилинский, И. М. Павличенков. Критическое явление во вращательном спектре молекулы воды. // Оптика и спектроскопия. - 1988. - Т. 64, N3. - С. 688-690.
7. P. Jensen, Y. Li, G. Hirsch, R. J. Buenker, T. J. Lee, I. N. Kozin. Fourfold clusters of rovibrational energies in H₂Te studied with an ab initio potential energy function. // Chem. Phys. - 1995. - V.190, N2-3. - P. 179-189.
- 8.1. N. Kozin, I. M. Pavlichenkov. Bifurcation in rotational spectra of nonlinear AB₂ molecules. // J. Chem. Phys. - 1996. - V. 104, N11. - P. 4105-4113.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе дан последовательный теоретический анализ концепций эффективной вращательной энергии и приведенных эффективных потенциалов. Доказано, что стационарные точки на поверхности вращательной энергии соответствуют относительным равновесиям системы ядер в молекуле.

2. Предложено и проанализировано условие инвариантности подвижной системы координат. С использованием этого условия исследованы общие свойства симметрии эффективной вращательной энергии и искаженных конфигураций.

3. Предложена общая схема разложения эффективной вращательной энергии по компонентам момента, обобщающая исходное построение Вильсона [3].

4. В работе проведен теоретический анализ эффекта бифуркации во вращательной динамике симметричных трехатомных гидридов H_2X , $X = O, S, Se, Te$. В рамках модели жестких связей предложена простая интерпретация причины возникновения бифуркации. Получено аналитическое описание возникновения бифуркации в рамках модели с учетом всех степеней свободы и предложена явная формула для величины критического значения углового момента.

Список публикаций по теме диссертации

1. S. V. Petrov, S. E. Lokshantov, A. P. Pyshchev. Analysis of molecular rotation in case of strong rovibrational interaction. Microscopic approach. // The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague (тезисы докладов) - 2000. - P. 133.

2. С. В. Петров, А. П. Пыщев. Обоснование микроскопического подхода к анализу вращательной динамики молекул. // Журн. физ. химии. - 2002. - Т.76, N2. - С. 295-300.

3. A. P. Pyshchev. Classical approach to effective rotational energy and bifurcation in rotational dynamics of H_2X molecules. // Phys. Rev. A. - 2003. - V.68, N4. - 042502.

4. С. В. Петров, А. П. Пыщев. Природа бифуркаций во вращательной динамике трехатомных молекул HgX . // Журн. физ. химии. - 2004. - Т.78, N1. - С. 69-74.

-3 327