

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.343

ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОБОБЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ЭЙЛЕРА¹

© 2024 г. С.В. Петров

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет 119991, Москва

e-mail: spswix@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 06.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11. 2023 г.

Показано, как можно трансформировать основные динамические уравнения твердого тела, чтобы описывать вращение молекул с учетом внутримолекулярного движения.

Ключевые слова: уравнения Эйлера, уравнения Гамильтона, стационарные решения.

DOI: 10.31857/S0044453724050045, **EDN:** PKOQCG

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемая работа посвящена детальному анализу понятий и уравнений классической механики, используемых для описания вращения молекулярных систем. Естественный вопрос, который может возникнуть: «Почему при изучении квантовых систем, каковыми без сомнения являются молекулы, требуется классическая механика?» Безусловно, этот вопрос не относится к числу общих (например, принцип соответствия [1]), ответ на которые вскрывает глубинную связь между классической механикой и механикой квантовой. Ответ на вопрос, сформулированный выше, заключается в том, что решение классической задачи позволяет во многом описать квантовый спектр, не прибегая к решению уравнения Шрёдингера, которое может оказаться гораздо более затратным. Очень часто, классическое решение оказывается не только более «дешевым», но и единственно возможным. Такая ситуация типична, например, для определения индуцированных спектров атомов и молекул, присутствующих в атмосфере Земли и других планет солнечной системы [2, 3]. Однако «полезность» классической механики определяется не только как альтернатива численных квантовых расчетов, но и не в меньшей степени возможностью качественного описания молекулярного вращения и, как следствие, особенностями вращательной структуры молекулярных спектров. Именно эта задача рассматривается в нашей статье. Вращательное движение молекулы само по себе значительно усложняет энергетический спектр молекулы, находящейся в изолированном электронном состоянии (мы ограничиваемся этим, наиболее простым случаем; наличие близко расположенных электронных

состояний составляет предмет отдельной проблемы), особенно в случае нежестких молекул. По этой причине модель твердого тела при описании вращения молекул становится недостаточной и ее несостоятельность увеличивается по мере роста колебательно-вращательного взаимодействия. Ниже мы попытаемся обобщить динамику твердого тела так, чтобы в какой-то степени учитывать нежесткость молекулы. Но прежде, чем приступить к такому обобщению, вкратце напомним основные концепции динамики твердого тела.

ДИНАМИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Обычно раздел «Динамика твердого тела» завершает университетский курс классической механики. При этом складывается впечатление (особенно при первом знакомстве с механикой), что этот раздел принципиально отличается от ранее изложенных формализмов Лагранжа и Гамильтона. Вероятно причина этого заключается в том, что в качестве основных динамических уравнений используются уравнения Эйлера, записанные к тому же в системе координат, жестко связанной с самим телом (ПСК), т.е. в неинерциальной системе отсчета, что затрудняет, конечно, восприятие и понимание ключевых понятий, используемых при описании динамики твердого тела. В полной мере это касается и понятия «угловая скорость», которое является обобщением наиболее простого случая, когда тело вращается вокруг оси, фиксированной в пространстве. На наш взгляд наиболее понятным (и при этом логически безупречным) изложением динамики твердого тела является вариант с последовательным использованием матрицы ортогонального преобразования $\mathbb{S}$ [4], которая определяет ориентацию ПСК относительно лабораторной системы

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

отсчета (ЛСК)². Элементами этой матрицы являются 9 направляющих косинусов, определяющих углы между осями обеих систем отсчета [5]. Учитывая 6 условий ортонормированности между осями каждой из систем отсчета, получаем, что все элементы матрицы $\mathbb{S}$ определяются тремя независимыми параметрами, которые в каждый момент времени определяют ориентацию ПСК (а, следовательно, и самого твердого тела) относительно ЛСК. Нетрудно видеть, что ортогональная матрица связывает компоненты любого вектора, отнесенные к ЛСК, и компоненты того же самого вектора в ПСК. Другими словами, если $\mathbf{a}$ — произвольный вектор с компонентами в ЛСК, то этот же вектор с компонентами в ПСК определяется как³

$$\mathbf{A} = \mathbb{S}\mathbf{a}. \quad (1)$$

Используя матрицу $\mathbb{S}$, легко определить ключевое понятие динамики твердого тела — угловую скорость. С этой целью продифференцируем по времени соотношение (1):

$$\dot{\mathbf{A}} = \dot{\mathbb{S}}\mathbf{a} + \mathbb{S}\dot{\mathbf{a}} \quad (2)$$

откуда следует

$$\dot{\mathbf{a}} = -\mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbb{S}}\mathbf{a} + \mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbf{A}} \quad (3)$$

Учитывая свойства ортогональной матрицы, нетрудно увидеть, что $-\mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbb{S}}$ — кососимметричная матрица:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}$$

элементы которой $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ зависят от времени. Действие кососимметричной матрицы на вектор $\mathbf{a}$ приводит к тому же результату что и векторное произведение $(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a})$, где элементы вектора $\boldsymbol{\omega}$ суть элементы кососимметричной матрицы. Соотношение (3) теперь может быть переписано в виде

$$\dot{\mathbf{a}} = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a}) + \mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbf{A}}. \quad (4)$$

Выберем в качестве вектора $\mathbf{a}$ радиус-вектор $\mathbf{r}$ произвольной точки твердого тела. В этом случае $\mathbf{R} = 0$ и $\dot{\mathbf{r}} = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})$. Именно так определяется

скорость точки твердого тела в упомянутом выше простом случае вращения тела вокруг оси, фиксированной в пространстве. Направление этой фиксированной оси задается вектором угловой скорости, величина которой зависит от времени. В общем случае от времени зависят как направление, так и величина вектора $\boldsymbol{\omega}$. В данный момент времени t вектор $\boldsymbol{\omega}$ определяет мгновенную ось вращения, направление которой задается парой сферических углов в ЛСК. При этом твердое тело поворачивается на бесконечно малый угол вокруг мгновенной оси. В следующий момент времени твердое тело поворачивается на бесконечно малый угол вокруг мгновенной оси, бесконечно мало изменившей свое направление в пространстве и т.д. Конечные значения этих углов (углов Эйлера) могут рассматриваться теперь теми тремя упомянутыми выше независимыми параметрами, определяющими все элементы матрицы $\mathbb{S}$ ⁴. Изложенное выше является содержанием теоремы существования угловой скорости твердого тела [5]. Этот экскурс в динамику твердого тела обусловлен следующими соображениями. Матрица $\mathbb{S}$ в каждый момент времени определяет ориентацию твердого тела относительно ЛСК, а значит и ориентацию ПСК относительно лабораторной. А это открывает возможность выхода за рамки модели твердого тела при описании молекулярного вращения, поскольку ПСК тем или иным способом жестко связана с молекулой и в том случае, когда допускается внутримолекулярное движение. По этой причине результаты, полученные, например, при использовании концепции угловой скорости для описания динамики твердого тела остаются справедливыми (при некоторой модификации) и в этом, более сложном случае. Едва ли не самым ярким примером такого типа результатов является закон сохранения углового момента. Закон является справедливым вне зависимости, рассматривается молекула как твердое тело или нет, ибо и в том и в другом случае мы имеем дело с изолированной системой частиц. При переходе в ПСК уравнение $\dot{\mathbf{j}} = 0$, учитывая соотношения (1)–(4), принимает вид

$$\dot{\mathbf{J}} = (\mathbf{J} \times \boldsymbol{\Omega}), \quad (5)$$

где $\mathbf{J}$ и $\boldsymbol{\Omega}$ — векторы углового момента и угловой скорости, компоненты которых отнесены к подвижным осям в соответствии с (1). Векторное уравнение (5) эквивалентно трем скалярным уравнениям относительно шести неизвестных функций (три компонента углового момента и три — угловой скорости). Следовательно, чтобы эти уравнения имели смысл, необходимо установить связь между векторами $\mathbf{J}$ и $\boldsymbol{\Omega}$. В случае твердого тела эта связь хорошо известна: $\mathbf{J} = \mathbb{I}\boldsymbol{\Omega}$, где $\mathbb{I}$ — постоянная матрица

² Поскольку мы рассматриваем свободное твердое тело (а в дальнейшем свободную молекулу), то без ограничения общности начала обеих систем отсчета можно считать совпадающими.

³ Всюду в дальнейшем строчная буква обозначает вектор с компонентами в ЛСК, а та же буква, но заглавная, обозначает этот же вектор, но с компонентами в ПСК.

⁴ Явный вид этой матрицы дан, например в книге [4].

тензора инерции, так что можно легко записать три скалярных уравнения относительно компонент вектора угловой скорости, т.е. хорошо известные уравнения Эйлера. Очень часто утверждается (см., например, [5]), что они описывают движение твердого тела. Это, конечно, не совсем так. Уравнения Эйлера интегрируются (в общем случае) в эллиптических функциях, представляющих зависимость всех компонент вектора угловой скорости от времени. И только потом, интегрируя кинематические уравнения Эйлера $\Omega = \mathbb{V}\dot{\epsilon}$, где компоненты трехмерного вектора ϵ — углы Эйлера Φ , Θ и Ψ , а матрица $\mathbb{V}$ имеет вид⁵

$$\mathbb{V} = \begin{pmatrix} -\sin \Theta \cos \Psi & \sin \Psi & 0 \\ \sin \Theta \sin \Psi & \cos \Psi & 0 \\ \cos \Theta & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

можно получить зависимость эйлеровых углов от времени, т.е. описание движения твердого тела в пространстве. Однако, закон движения твердого тела в пространстве может быть получен и более простым способом, если (используя ту же самую связь между векторами $\mathbf{J}$ и Ω) записать векторное соотношение (5) как систему из трех дифференциальных уравнений 1-го порядка относительно трех компонент углового момента как неизвестных функций времени

$$\begin{cases} j_X + \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_3} \right) J_Y J_Z = 0 \\ j_Y + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right) J_Z J_X = 0 \\ j_Z + \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2} \right) J_X J_Y = 0, \end{cases} \quad (6)$$

где I_1 , I_2 и I_3 главные моменты инерции (как и в случае уравнений Эйлера оси ПСК X , Y и Z совпадают с главными осями инерции твердого тела). Система уравнений (6) может быть сведена к системе из двух уравнений, если учесть, что модуль вектора углового момента $|\mathbf{J}| = J = j$ — интеграл движения. В этом случае в качестве динамических переменных может быть выбрана пара сферических углов, полностью определяющих динамику вектора $\mathbf{J}$ относительно ПСК. Самый удачный на наш взгляд выбор этих углов основан на том, чтобы связать ориентацию осей ЛСК с ориентацией постоянного вектора $\mathbf{j}$, тогда этими сферическими углами будут два угла Эйлера. Пусть вектор $\mathbf{j}$ определяет направление лабораторной оси z (т.е. $j_x = j_y = 0$, $j_z = J$). Тогда в соответствии с уравнением (1)

⁵ Здесь и в дальнейшем углы Эйлера введены в соответствии с так называемым у-соглашением [5].

$$\begin{cases} J_X = -J \sin \Theta \cos \Psi \\ J_Y = J \sin \Theta \sin \Psi \\ J_Z = J \cos \Theta. \end{cases} \quad (7)$$

Подставляя эти соотношения в первые два уравнения системы (6), получим

$$\begin{cases} \dot{\Theta} = J \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1} \sin \Theta \sin \Psi \cos \Psi \right) \\ \dot{\Psi} = J \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_2} \sin^2 \Psi - \frac{1}{I_1} \cos^2 \Psi \right) \cos \Theta. \end{cases}$$

Третье уравнение из системы (6) приводит к первому уравнению в системе (8). Чтобы описать динамику твердого тела, углы Θ и Φ (как функции времени) должны быть дополнены временной зависимостью угла Эйлера $\Phi = \Phi(t)$. Эта зависимость может быть получена в результате интегрирования уравнения

$$\dot{\Phi} = J \left(\frac{1}{I_2} \sin^2 \Psi + \frac{1}{I_1} \cos^2 \Psi \right), \quad (9)$$

которое вытекает из кинематических уравнений Эйлера и замены компонент угловой скорости Ω_X и Ω_Y на компоненты углового момента J_X и J_Y . Таким образом, интегрирование уравнений (8) и (9) позволяет получить решение сразу двух задач. Во-первых, мы получаем динамику вектора углового момента в ПСК и, во-вторых, динамику самого твердого тела в пространстве. В связи с этой, второй задачей может возникнуть вопрос. Углы Эйлера можно рассматривать как обобщенные координаты тела. Следовательно, как функции времени они должны удовлетворять уравнениям Лагранжа, т.е. системе дифференциальных уравнений второго порядка, в то время как (8) и (9) уравнения первого порядка. Ответить на этот вопрос помогает рассмотрение задачи в рамках гамильтонова формализма.

ЛАГРАНЖЕВ И ГАМИЛЬТОНОВ ФОРМАЛИЗМЫ В ДИНАМИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Кинетическая энергия свободного твердого $T = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega$ тела может рассматриваться как функция Лагранжа⁶, если воспользоваться кинематическими соотношениями Эйлера:

⁶ Очевидно, что при заданной функции Лагранжа динамика твердого тела будет описываться уравнениями Лагранжа, т.е. системой из двух дифференциальных уравнений 2-го порядка, интегрирование которой представляет более сложную задачу, нежели интегрирование уравнений (8) и (9).

$$T = \mathcal{L}(\epsilon, \dot{\epsilon}) = \frac{1}{2} \dot{\epsilon} + \mathbb{V} + \mathbb{V} \dot{\epsilon}. \quad (10)$$

Согласно стандартной процедуре перехода от лагранжева формализма к гамильтонову [6], введем обобщенные импульсы, дифференцируя функцию Лагранжа по обобщенным скоростям $\dot{\epsilon}$:

$$\mathbf{p}_\epsilon = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\epsilon}} = \mathbb{V}^+ \mathbb{V} \dot{\epsilon}, \quad (11)$$

откуда, кстати, следует, что

$$\mathbf{p}_\epsilon = \mathbb{V}^+ \mathbf{J}. \quad (12)$$

Функция Гамильтона

$$\mathcal{H}(\epsilon, \dot{\mathbf{p}}_\epsilon) = \dot{\epsilon} + \mathbf{p}_\epsilon - L(\epsilon, \dot{\epsilon}) \quad (13)$$

может быть получена в явном виде, если в правой части этого равенства обобщенную скорость $\dot{\epsilon}$ выразить из соотношения (11):

$$\dot{\epsilon} = (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{I})^{-1} (\mathbb{V}^+)^{-1} \mathbf{p}_\epsilon. \quad (14)$$

В итоге получим

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \mathbf{p}_\epsilon^+ (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{I})^{-1} ((\mathbb{V})^{-1})^+ \mathbf{p}_\epsilon, \quad (15)$$

так что динамика свободного твердого тела будет описываться уравнениями Гамильтона, т.е. системой из шести дифференциальных уравнений 1-го порядка

$$\begin{cases} \dot{\epsilon} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_\epsilon} \\ \dot{\mathbf{p}}_\epsilon = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \epsilon} \end{cases} \quad (16)$$

Несмотря на то что одно из уравнений (16) интегрируется непосредственно ($\dot{p}_\Phi = 0$, т.к. Φ — циклическая координата), интегрирование системы уравнений (16) гораздо более сложная задача (как и интегрирование уравнений Лагранжа), нежели интегрирование системы уравнений (8) и (9). Сравнивая обе системы уравнений, (8), (9) и (16), обнаруживаем несоответствие. Действительно, левые части (8) и (9) — компоненты вектора обобщенной скорости $\dot{\epsilon}$ как и левые части первых трех гамильтоновых уравнений (16). Однако, правые части разнятся. Более того, первые три уравнения в системе (16) не могут рассматриваться автономно, поскольку содержат компоненты обобщенного импульса $\mathbf{p}_\epsilon$ как неизвестные функции времени. Конечно, этот парадокс кажущийся и правые части уравнений (8) и (9) должны совпадать с правыми частями соответствующих гамильтоновых

уравнений (16). Учитывая (15), а также тот факт, что $(\mathbb{V}^+)^{-1} = ((\mathbb{V})^{-1})^+$, получим

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_\epsilon} = (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{I})^{-1} (\mathbb{V}^+)^{-1} \mathbf{p}_\epsilon,$$

а учитывая (12),

$$\dot{\epsilon} = (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{I})^{-1} \mathbf{J}. \quad (17)$$

Выбирая главные оси инерции в качестве подвижных осей, а компоненты вектора согласно соотношениям (7), нетрудно получить (учитывая явный вид матрицы $\mathbb{V}$), что система уравнений (17) сводится к системе (8) и (9), что и следовало доказать. Таким образом, закон сохранения углового момента позволяет разделить систему гамильтоновых уравнений (16) на две подсистемы, несвязанные друг с другом. Решение первой — (17) — описывает динамику твердого тела в пространстве, а также, используя соотношения (7), динамику вектора $\mathbf{J}$ относительно ПСК. Интегрировать вторую подсистему уравнений Гамильтона нет необходимости, поскольку зависимость обобщенных импульсов $\mathbf{p}_\epsilon$ от времени можно получить непосредственно по формуле (12), что более предпочтительно, поскольку компоненты вектора $\mathbf{J}$ имеют большую физическую значимость, нежели обобщенные импульсы $\mathbf{p}_\epsilon$. Завершая краткий экскурс в динамику твердого тела, отметим, что функция Гамильтона (15) была получена с помощью формул (10), (11) и (13), представляющих частный случай теоремы Донкина [6]. Эта теорема может быть использована и в обратном случае, т.е. по известной функции Гамильтона (15) с помощью формул (13) и (14) (нетрудно видеть, что формула (14) может быть записана как $\dot{\epsilon} = \partial \mathcal{H} / \partial \mathbf{p}_\epsilon$) можно получить функцию Лагранжа (10). Однако, при описании динамики твердого тела в качестве динамических переменных используются чаще всего не лагранжевы ($\epsilon, \dot{\epsilon}$) или гамильтоновы переменные ($\epsilon, \mathbf{p}_\epsilon$), а компоненты угловой скорости Ω или углового момента $\mathbf{J}$. Нетрудно показать, что две формы кинетической энергии (как функция угловой скорости $T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega$ или как функция углового момента $T_J = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{I}^{-1} \mathbf{J}$) с формальной (чисто математической) точки зрения связаны между собой с помощью теоремы Донкина. Действительно,

$$T_\Omega + T_J = \Omega^+ \mathbf{J}, \quad (18)$$

так что, если известна функция T_Ω , то функция T_J может быть получена, выражая из соотношения

$$\mathbf{J} = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \Omega}, \quad (19)$$

вектор Ω как функцию $\mathbf{J}$ и подставляя полученное выражение в (18)⁷. И наоборот, функция T_Ω может быть получена по известной функции T_J , если соотношение (18) дополнить соотношением

$$\Omega = \frac{\partial T_J}{\partial \mathbf{J}} \quad (20)$$

и выразить из него $\mathbf{J}$ как функцию Ω . Однако формальное использование ремы Донкина еще не означает перехода от одного способа динамического описания к другому, поскольку мы не можем рассматривать компоненты Ω как некие обобщенные скорости, а компоненты $\mathbf{J}$ как обобщенные импульсы. Следовательно, оставаясь только в рамках теоремы Донкина (т.е. не привлекая дополнительных фактов, например, сохранение углового момента) невозможно получить динамические уравнения в терминах Ω или $\mathbf{J}$.

ДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ МОЛЕКУЛЫ С УЧЕТОМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР

Более строгая модель, нежели модель твердого тела для описания молекулярного вращения, предполагает, что тем или иным способом учитывается взаимодействие между внутримолекулярным движением ядер и вращением молекулы как целого. Основные трудности при выписывании динамических уравнений в таком случае связаны с использованием неинерциальной ПСК. Используя формулы (1) и (2), кинетическая энергия молекулы

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

(суммирование по всем ядрам), записанная в ЛСК, в ПСК принимает вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i (\Omega \times \mathbf{R}_i)^2 + \Omega^+ \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i). \quad (21)$$

Отметим, что в отличие от выражения кинетической энергии в ЛСК, выражение (21) не может считаться лагранжевой формой кинетической энергии из-за наличия угловой скорости Ω , о чем было упомянуто в конце предыдущего раздела. Выражение (21) удобно переписать в виде (нижний индекс Ω подчеркивает явную зависимость кинетической энергии от угловой скорости)

$$T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega + \Omega^+ \Lambda + \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2, \quad (22)$$

где первое слагаемое — кинетическая энергия вращения молекулы (принципиальное отличие от твердого тела заключается в том, что матрица тензора инерции не постоянна), второе слагаемое — кориолисово взаимодействие (вектор $\Lambda = \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i)$ — так называемый колебательный угловой момент), и, наконец, третье слагаемое — относительная кинетическая энергия. Как обычно в подобного рода задачах вместо декартовых координат удобно использовать внутримолекулярные обобщенные координаты $\mathbf{q}$: $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i(\mathbf{q})$, после чего кинетическая энергия приобретает вид

$$T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega + \Omega^+ \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}},$$

где $\mathbb{A}$ — квадратная симметричная матрица $s \times s$ (s — число внутримолекулярных степеней свободы) с элементами

$$\mathbb{A}_{kl}(\mathbf{q}) = \sum_i m_i \frac{\partial R_i}{\partial q_k} \frac{\partial R_i}{\partial q_l},$$

$\mathbb{A}$ — прямоугольная матрица $3 \times s$ с элементами

$$\mathbb{A}_{\alpha k}(\mathbf{q}) = \sum_i m_i \left(\mathbf{R}_i \times \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k} \right)_\alpha,$$

(выражение в круглых скобках с нижним индексом $\alpha = X, Y, Z$ есть α -я компонента соответствующего векторного произведения). Кинетическая энергия (23) приобретает лагранжеву форму, если исключить угловую скорость Ω с помощью кинематических соотношений Эйлера, так что кинетическая энергия становится функцией обобщенных координат $\mathbf{q}$ и $\dot{\mathbf{q}}$ и обобщенных скоростей $\dot{\mathbf{q}}$ и $\ddot{\mathbf{q}}$

$$T_\Omega = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbb{V} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{V}^+ \Lambda + T'. \quad (24)$$

Отметим, что в полученном выражении относительная кинетическая энергия T_0 не зависит от $\dot{\mathbf{q}}$ и $\ddot{\mathbf{q}}$. Теперь можно ввести обобщенные импульсы $\mathbf{p}$, сопряженные с обобщенными координатами $\mathbf{q}$

$$\mathbf{p}_\epsilon = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \mathbb{A}^+ \Omega + \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}}. \quad (25)$$

и обобщенные импульсы $\mathbf{p}_\epsilon$, сопряженные с углами Эйлера ϵ

$$\mathbf{p}_\epsilon = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \dot{\epsilon}} = \mathbb{V}^+ \mathbb{V} \dot{\epsilon} + \mathbb{V}^+ \Lambda. \quad (26)$$

Умножая последнее соотношение слева на матрицу $(\mathbb{V}^+)^{-1}$, получим

⁷ Отметим, что хорошо известное соотношение $\mathbf{J} = \mathbb{I} \Omega$ является следствием теоремы Донкина.

$$(\mathbb{V}^+)^{-1} \mathbf{p}_\varepsilon = \mathbb{V} \dot{\mathbf{v}} + \Lambda = \mathbb{I} \Omega + \Lambda,$$

причем правая часть этого выражения представляет вектор углового момента $\mathbf{J}$. Действительно, действуя как и при записи кинетической энергии в ПСК (см. формулу (21)), вектор углового момента в ЛСК $\mathbf{j} = \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i)$ в ПСК приобретает вид

$$J = \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times (\Omega \times \mathbf{R}_i)) + \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i) \quad (28)$$

так что в итоге⁸

$$\mathbf{J} = \mathbb{I} \Omega + \Lambda \quad (29)$$

Таким образом, формула, связывающая векторы $\mathbf{J}$ и $\mathbf{p}_\varepsilon$, оказывается той же самой, что и в случае твердого тела (см. (12)). Кроме того, как и в случае твердого тела, остается справедливой формула (19), где в качестве T_Ω следует использовать выражение для кинетической энергии (22). Полученные результаты могут служить своего рода обоснованием обобщения соотношений (18) и (19), если в качестве аргументов кинетической энергии T_J считать не только компоненты $\mathbf{J}$, но и обобщенные координаты $\mathbf{q}$ и импульсы $\mathbf{p}$, а в правой части (18) добавить слагаемое $\dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p}$:

$$T_J(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) + T_\Omega(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, \Omega) = \Omega^+ \mathbf{J} + \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p}. \quad (30)$$

Чтобы получить явный вид T_J , преобразуем выражение (23):

$$\begin{aligned} T_\Omega &= \frac{1}{2} (\Omega^+ \mathbb{I} \Omega + \Omega^+ \Lambda \dot{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{q}}^+ \Lambda \dot{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{q}}^+ \Lambda^+ \Omega) = \\ &= \frac{1}{2} (\Omega^+ (\mathbb{I} \Omega + \Lambda \dot{\mathbf{q}}) + \dot{\mathbf{q}}^+ (\Lambda \dot{\mathbf{q}} + \Lambda^+ \Omega)), \end{aligned} \quad (31)$$

откуда следует, что

$$T_J = \Omega^+ \mathbf{J} + \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p} - T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbf{J} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p}. \quad (32)$$

Чтобы кинетическая энергия T_J была функцией $\mathbf{q}$, $\mathbf{p}$ и $\mathbf{J}$, необходимо выразить $\mathbf{Q}$ и $\dot{\mathbf{q}}$ в правой части (32) как функции $\mathbf{q}$, $\mathbf{p}$ и $\mathbf{J}$, используя соотношения (25) и (29). В компактной матричной форме эти соотношения можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \mathbb{B} \begin{pmatrix} \Omega \\ \dot{\mathbf{q}} \end{pmatrix}, \quad (33)$$

⁸ Следует подчеркнуть ясный физический смысл формулы (29): полный угловой момент обусловлен вращением молекулы как целого и внутримолекулярным движением относительно ПСК. В частности $\mathbf{J} = 0$ означает взаимную компенсацию обоих типов движений.

где матрица имеет вид

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \Lambda \\ \Lambda^+ & \Lambda \end{pmatrix},$$

а выражение (32) для кинетической энергии

$$T_J = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{J}^+ & \mathbf{p}^+ \end{pmatrix} \mathbb{G} \begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Матрица $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1}$. При этом учитывается, что $\mathbb{G}^+ = \mathbb{G}$, т.к. $\mathbb{B}^+ = \mathbb{B}$. Матрицу $\mathbb{G}$ удобно представить в блочном виде

$$\mathbb{G} = \begin{pmatrix} \mathbb{G}_{11} & \mathbb{G}_{12} \\ \mathbb{G}_{21} & \mathbb{G}_{22} \end{pmatrix},$$

где блоки $\mathbb{G}_{ik}$ можно определить из условия $\mathbb{G} \mathbb{B} = \mathbb{E}$ ($\mathbb{E}$ — единичная матрица). В результате получим

$$\begin{cases} \mathbb{G}_{11} = (\mathbb{I} - \Lambda \Lambda^{-1} \Lambda^+)^{-1} \\ \mathbb{G}_{12} = -(\mathbb{I} - \Lambda \Lambda^{-1} \Lambda^+)^{-1} \Lambda \Lambda^{-1} \\ \mathbb{G}_{21} = -(\Lambda - \Lambda^+ \mathbb{I}^{-1} \Lambda)^{-1} \Lambda^+ \mathbb{I}^{-1} \\ \mathbb{G}_{22} = (\Lambda - \Lambda^+ \mathbb{I}^{-1} \Lambda)^{-1}. \end{cases} \quad (36)$$

Можно непосредственно убедиться, что $\mathbb{G}_{12}^+ = \mathbb{G}_{21}$, так что из (35) следует:

$$T_J = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{G}_{11} \mathbf{J} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbb{G}_{22} \mathbf{p} + \mathbf{p}^+ \mathbb{G}_{21} \mathbf{J}. \quad (37)$$

Добавляя потенциальную энергию $U(\mathbf{q})$, получим так называемую колебательно-вращательную функцию Гамильтона $\mathcal{H}_J$, а заменяя $\mathbf{p}$ и $\mathbf{J}$ соответствующими квантовыми операторами, — колебательно-вращательный гамильтониан. В молекулярной спектроскопии эта терминология является традиционной, хотя, строго говоря, это неверно, поскольку компоненты $\mathbf{J}$ не являются обобщенными импульсами, соответствующими каким-либо обобщенным координатам. Функция $\mathcal{H}_J$ станет истинной функцией Гамильтона, если компоненты $\mathbf{J}$ заменить эйлеровыми обобщенными импульсами $\mathbf{p}_\varepsilon$ согласно соотношению (27). Однако, поступать таким образом нет смысла по той же причине, что и в динамике твердого тела, а именно, по причине гораздо большей физической значимости углового момента. Например, вращательная структура сложных молекулярных спектров полностью определяется зависимостью колебательно-вращательных

гамильтонианов от вращательных операторов [7, 8]. По этой же причине и классическая динамика молекулярного вращения это описание прежде всего (хотя и не только) временной зависимости компонент углового момента от времени. Связанная система динамических уравнений, решение которой дает временные зависимости гамильтоновых переменных $\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$ и компонент углового момента, состоит из 2s уравнений Гамильтона для $\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$ и трех уравнений для компонент $\mathbf{J}$. Чтобы записать эти три уравнения, воспользуемся соотношением (30), из которого следует, что не только $\dot{\mathbf{q}}$ и $\mathbf{p}$, но и Ω и $\mathbf{J}$ удовлетворяют условиям теоремы Донкина. В частности,

$$\Omega = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{J}}.$$

(Замена T_J на $\mathcal{H}_J$ законна, т. к. потенциальная энергия является функцией только координат $\mathbf{q}$). Искомые динамические уравнения получаются, если в законе изменения углового момента относительно ПСК (5) угловую скорость Ω заменить в соответствии с (38):

$$\dot{\mathbf{J}} = \left(\mathbf{J} \times \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{J}} \right) \quad (39)$$

Таким образом, три скалярных уравнения

$$\begin{cases} \dot{J}_X = \left(J_Y \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Z} - J_Z \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} \right) \\ \dot{J}_Y = \left(J_Z \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} - J_X \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Z} \right) \\ \dot{J}_Z = \left(J_X \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} - J_Y \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} \right) \end{cases}$$

вместе с 2s уравнениями Гамильтона образуют полную систему динамических уравнений – систему связанных дифференциальных уравнений 1-го порядка. Как и в случае твердого тела, используя соотношения (7), вместо системы уравнений (40) можно записать систему из двух (поскольку величина углового момента $\mathbf{J}$ – интеграл движения) уравнений для эйлеровых углов Θ и Φ :

$$\begin{cases} \dot{\Theta} = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} \sin \Psi - \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} \cos \Psi \\ \dot{\Psi} = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Z} + \left(\frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} \cos \Psi - \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} \sin \Psi \right) \cot. \end{cases}$$

Но в отличие от твердого тела получить динамическое уравнение для третьего угла Эйлера Φ (т.е. аналог уравнения (9)) представляется гораздо более сложной задачей. Однако в случае

описания молекулярного вращения это не является сколь-либо серьезной проблемой. Действительно, если для макроскопического тела описание динамики обязательно должно включать изменение его ориентации во времени (т.е. временные зависимости всех трех углов Эйлера), то для микрообъектов, которыми являются молекулы, достаточно иметь информацию о компонентах углового момента. И это утверждение справедливо как для классической задачи, так и для квантовой. В этой связи система уравнений (41) имеет только одно преимущество по отношению к системе (40) – два уравнения вместо трех. Сами же временные зависимости $\Theta(t)$ и $\Psi(t)$ важны не сами по себе, а лишь для вычисления $\mathbf{J}(t)$ по формуле (7). Таким образом, как уже было заявлено выше, решение уравнений Гамильтона в совокупности с уравнениями (40) (или (41)) полностью описывает классическую динамику вращающейся молекулы. Современный уровень компьютерной техники позволяет получить численное решение, особенно когда число внутренних степеней свободы невелико (примеры таких расчетов можно найти в работе [9]). Квантовым аналогом этой классической задачи является едва ли не самая главная проблема в теоретической молекулярной спектроскопии, решение которой – колебательно-вращательный энергетический спектр молекулы. Задача решается чаще всего вариационным методом. При этом, чтобы достичь точности, сравнимой с экспериментальной, требуются базисы чрезвычайной длины, что делает возможным расчеты спектров только малых трех-, четырехатомных молекул (см., например, [9]). Для более сложных (более многоатомных) молекул приходится ограничиваться альтернативными подходами, имеющими менее общий характер, нежели вариационный метод. Так например, для описания структуры вращательного мультиплета в заданном электронно-колебательном состоянии используется эффективный вращательный гамильтониан в виде разложения по степеням операторов углового момента, а коэффициенты разложения подбираются по экспериментальным данным. При интегрировании классических динамических уравнений увеличение числа степеней свободы (а, следовательно, числа уравнений Гамильтона) приводит также к трудностям вычислительного характера: потеря точности, слишком большое время вычислений и т.п.⁹ Чтобы преодолеть эти трудности в традиционно используемых подходах в области классических траекторных расчетов отказываются от учета интегралов движения, что приводит к некоторому увеличению уравнений, зато дает возможность использовать более простые по форме уравнения, например, записанные в инерциальной системе отсчета в декартовых координатах. На первый взгляд

⁹ Во многом эти трудности обусловлены использованием ПСК.

кажется, что в рамках такого подхода проблема численного интегрирования системы уравнений большой размерности преодолевается. С одной стороны это действительно так, но с другой возникает иная проблема. Физически значимым внутримолекулярным динамическим переменным в классической задаче соответствуют квантовые операторы, собственные значения которых (или их комбинации) определяют экспериментально наблюдаемый колебательно-вращательный спектр молекулы. Поэтому получение массива колебательно-вращательных траекторий, вычисленных именно в этих естественных координатах позволяет непосредственно сравнивать классические и квантовые расчеты. В противном случае требуется перевод результатов, полученных с использованием неудобных координат на язык, удобный для дальнейшего анализа и интерпретации полученных результатов.

МОДЕЛЬ МЯГКОГО ТЕЛА

Помимо численного интегрирования классических динамических уравнений они могут быть использованы для построения моделей разного уровня строгости для описания молекулярного вращения. Ценность таких моделей заключается в том, что они во многом позволяют понять физическую природу структуры квантовых колебательно-вращательных спектров (см., например, [10]). Построение таких моделей основывается на разделении динамических уравнений (41) и гамильтоновых уравнений относительно внутримолекулярных координат $\mathbf{q}$ и соответствующих обобщенных импульсов $\mathbf{p}$:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{p}} \\ \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{q}} \end{cases}$$

Разумеется такое (приближенное!) разделение будет оправдано только в том случае, если остается учтенной значительная доля взаимодействия между внутримолекулярным движением и вращением молекулы как целого. Следуя по этому пути (см. [9]) можно определить точки покоя (состояния равновесия [11]) $\mathbf{q}_e$ и $\mathbf{p}_e$, приравняв нулю правые части уравнений (42). Эти величины зависят от углов Θ и Ψ и от величины момента J . Подстановка их в систему уравнений (41) делает ее автономной. Важно заметить, что решение этой системы $\Theta = \Theta(t)$ и $\Psi = \Psi(t)$ будет зависеть от величины момента J как от параметра. Исключая время из этих зависимостей, получим фазовую вращательную траекторию, т.е. траекторию конца вектора $\mathbf{J}$ на поверхности двумерной сферы заданного радиуса J . На рис. 1а и 1б такие траектории показаны для симметричной трехатомной молекулы H_2X . Важно отметить, что величина углового момента J может

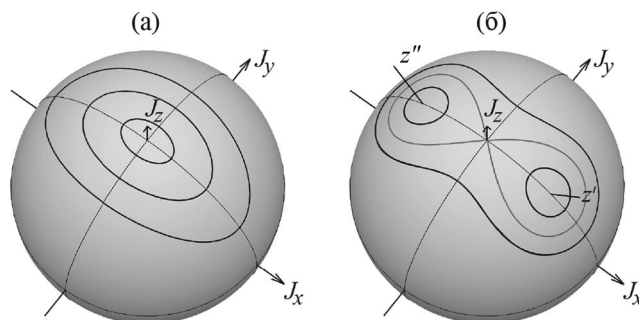


Рис. 1. Вращательные фазовые траектории в окрестности стационарных точек: а) $J < J_{cr}$; б) $J > J_{cr}$, показаны новые стабильные оси вращения z' и z'' .

качественно изменить характер вращательных траекторий¹⁰ (детали см. в работе [9]). Траектории на рис. 1а характерны для модели жесткого асимметричного волчка (точнее говоря, учет колебательно-вращательного взаимодействия не приводит к заметным качественным отличиям в характере вращательных траекторий). Число стационарных точек и характер их устойчивости [11] не меняются. Однако, с ростом величины момента J колебательно-вращательное взаимодействие играет все большую роль в динамике вращения молекулы, что приводит к радикальному изменению картины вращательных траекторий. При достижении величины J некоторого критического значения J_{cr} может измениться характер устойчивости стационарных точек, а также возможно появление новых стационарных точек (рис. 1б). В квантовых вращательных спектрах это явление (следует подчеркнуть, что оно описывается в рамках классической механики) проявляется в образовании кластеров, т.е. групп близко расположенных друг к другу уровней энергии, причем расстояние между кластерами много больше чем расстояния внутри отдельного кластера. Впервые явление кластеризации во вращательных спектрах молекул типа сферических волчков было описано в работе [12], в которой оно было интерпретировано как классическое вращение молекулы вокруг эквивалентных осей вращения. Впоследствии, из этой идеи родилась чисто классическая концепция поверхности вращательной энергии (ПВЭ), согласно которой классическая энергия вращения молекулы рассматривается как функция направления вектора углового момента относительно ПСК при его фиксированной длине. Первоначально такая функция была получена [13] заменой операторов компонент углового момента их классическими аналогами, так что

¹⁰ На этих рисунках изображены траектории вблизи «северного полюса» фазовой сферы. В силу симметрии задачи такие же траектории имеются и вблизи «южного полюса».

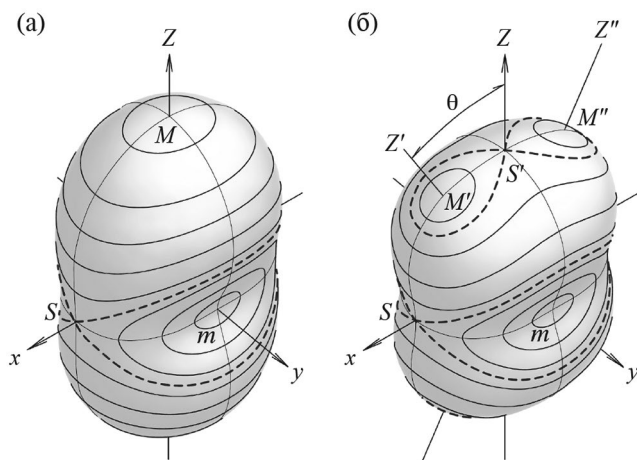


Рис. 2. ПВЭ для молекулы H_2X : а) $J < J_{cr}$; б) $J > J_{cr}$

в итоге ПВЭ может быть визуализирована как двумерная поверхность. Стационарные точки на ПВЭ (точки максимума, минимума и седловидные точки) всегда существуют парами (в силу инвариантности вращательной задачи относительно центра инверсии), а ось, проходящая через парные точки, является стационарной осью молекулярного вращения (рис. 2). При увеличении углового момента J некоторые из стационарных точек теряют свою устойчивость, но при этом появляются новые устойчивые точки, что приводит к появлению новых стационарных осей молекулярного вращения. Удвоенное число устойчивых осей определяет число квазивырожденных уровней энергии, образующих кластер. В простейшем случае жесткого асимметричного волчка наблюдаются двукратные кластеры в верхней и нижней частях вращающегося мультиплета (разумеется при достаточно больших значениях J). В работе [14] описанные выше перестройки во вращательных спектрах объяснялись как бифуркации во вращательной динамике молекул. Процесс образования кластеров происходит при довольно значительном увеличении квантового числа J . Не следует думать, что при $J_{cr} - 1$ кластеров еще нет, а при $J_{cr} + 1$ они уже существуют. При $J = J_{cr}$ происходит только кардинальное изменение ПВЭ (изменяется число стационарных точек и характер их устойчивости), а с уверенностью о существовании кластеров можно говорить лишь при достаточной величине фазового объема, которому принадлежит та или иная стационарная точка [15]. Много работ было посвящено образованию четырех кластеров в верхней части вращательных мультиплетов симметричных трехатомных гидридов. В работе [16] была предсказана бифуркация во вращательной динамике молекулы воды. В работе [17] для молекулы типа воды решалась квантовая колебательная задача, причем использовался

модельный потенциал, допускавший аналитически получение квантовых колебательных уровней, а компоненты углового момента рассматривались как классические и при этом включались в потенциал как параметры. В итоге каждый квантовый уровень представлял собой (за счет зависимости от компонент углового момента) ПВЭ для заданного квантового колебательного числа. К сожалению, этот подход может быть использован только для симметричных трехатомных молекул. Поскольку в таких молекулах число динамических переменных невелико, можно анализировать полную систему классических колебательно-вращательных уравнений. В работе [18] полная система динамических уравнений была линеаризована и рассматривались решения такой линеаризованной системы вблизи стационарных состояний. Явление четырехкратной кластеризации экспериментально наблюдалось в основном колебательном состоянии для молекул H_2Se [19] и H_2Te [20] и было подтверждено путем высокоточных вариационных расчетов [21]. Более подробно остановимся на методе получения ПВЭ, первоначальная идея которого была изложена в работах [22–27]. Как следует из выше изложенного, фазовые вращательные траектории тесно связаны с концепцией ПВЭ. Обе концепции хотя и имеют разный геометрический смысл, описывают одно и то же физическое явление. Напомним, что вращательные траектории получаются как решения системы уравнений (41), в которой динамические переменные q и p заменены их равновесными значениями q_e и p_e . В частности равновесное значение импульсов p_e , соответствующее $\dot{q} = 0$, может быть получено из (23)

$$p = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \dot{q}} = A^+ \Omega + A \dot{q}.$$

Положив в полученном соотношении $\dot{q} = 0$ и учитывая (29), получим

$$p_e = A^+ \Gamma^{-1} J. \quad (43)$$

Этот же результат можно получить из условия $\partial \mathcal{H}_J / \partial p = 0$:

$$p_e = -G_{22}^{-1} G_{21} J$$

Перемножая матрицы, определенные соотношениями (36), приходим к результату (43). А подставляя его в (37), получим

$$T_J(q, p_e; J) = \frac{1}{2} J^+ X J,$$

где обозначено

$$X = G_{11} + 2G_{12} A^+ \Gamma^{-1} + \Gamma^{-1} A G_{22} A^+ \Gamma^{-1},$$

а учитывая, что

$$G_{12} = G_{21}^+ = -I^{-1}AG_{22},$$

матрицу X можно записать в виде

$$X = G_{11} - I^{-1}AG_{22}A^+I^{-1}.$$

А так как

$$G_{22}A^+I^{-1} = -G_{211} = -G_{12}^+ = A^{-1}A^+G_{11},$$

то

$$X = G_{11} - I^{-1}AA^{-1}A^+G_{11} = (E - I^{-1}AA^{-1}A^+)^{-1} = I^{-1}$$

или, учитывая явный вид матрицы G_{11} :

$$X = I^{-1}(I - AA^{-1}A^+)(I - AA^{-1}A^+)^{-1} = I^{-1}$$

Так что в итоге получаем

$$T_J(q, p_\epsilon; J) = \frac{1}{2}J^+I^{-1}J$$

Полученное выражение совпадает по форме с кинетической энергией твердого тела, что неудивительно, поскольку мы исходим из условия $\dot{q} = 0$, означающего «замороженность» внутримолекулярного движения. Исходя из равноправия динамических переменных q и P , в качестве фиксированных значений обобщенных координат естественно взять их равновесные значения q_e , которые можно получить из условия

$$\frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial q} = \frac{1}{2}J^+ \frac{\partial I^{-1}}{\partial q} J + \frac{\partial V}{\partial q} = 0.$$

Полученные значения q_e будут зависеть от компонент углового момента J , так что функция

$$\mathcal{H}_J = \mathcal{H}_J(q_e(J), p_e(J), J)$$

описывает вращательную динамику молекулы, равновесная геометрия которой обусловлена вращением молекулы как целого. На наш взгляд в рамках предлагаемого подхода о вращении молекулы уместно говорить как о вращении мягкого тела: внутримолекулярных колебаний нет, а равновесная геометрия определяется действием неинерциальных сил. Упомянутую выше функцию $\mathcal{H}_J$ можно рассматривать как функцию направления вектора момента относительно ПСК при его фиксированной длине, т.е. как ПВЭ.

$$E_{\text{rot}} = E_{\text{rot}}(\Theta, \Psi, J) \quad (46)$$

Условия $\dot{q} = 0$ и $\dot{p} = 0$, которые использовались для получения ПВЭ (46), имеют приближительный

характер, поскольку равновесные значения q_e и p_e оказываются зависящими от компонент J , т.е. функциями вращательных переменных Θ и Φ , которые в свою очередь меняются с течением времени. Однако, имеется важное исключение, когда условия $\dot{q} = 0$ и $\dot{p} = 0$ выполняются строго. Это реализуется тогда, когда эти условия дополняются требованием равенства нулю правых частей уравнений (41), т.е. $\Theta = 0$ и $\Psi = 0$, что приводит к стационарным решениям полной системы динамических уравнений колебательно-вращательной задачи. Таким образом, хотя ПВЭ (46) в рамках предлагаемого подхода в целом имеет приближенный характер, ее стационарные точки получены точно.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Полная система динамических уравнений для колебательно-вращательной задачи используется для описания вращения молекул как целого с учетом колебательно-вращательного взаимодействия, которое с ростом величины углового момента J приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям вращательной динамики молекул. Однако это только часть полной колебательно-вращательной задачи. Другая часть — описание условно говоря внутримолекулярного движения ядер, которое с ростом колебательно-вращательного взаимодействия все в большей степени обуславливается вращением молекулы как целого. Приближенный подход здесь может заключаться в следующем. Сначала определяются стационарные решения системы уравнений (41), которые будут зависеть от колебательных динамических переменных и от величины J как от параметра: $\Theta_\epsilon = \Theta_\epsilon(q, p; J)$ и $\Psi_\epsilon = \Psi_\epsilon(q, p; J)$. Подставляя их вместо вращательных переменных Θ и Φ в уравнения (42), получим автономную систему динамических уравнений, описывающих внутримолекулярное движение с учетом вращения молекулы как целого.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-17-00041)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Messiah A.* Quantum Mechanics Vol. 1. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1961. [*Мессиа А.* Квантовая механика. Т. 1. М.: Наука, 1979.]
2. *Baranov Y., Buryak I., Lokshtanov S. et al.* // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 2012. V. 370. P. 2691.
3. *Finenko A.A., Bezard B., Gordon I.E. et al.* // Astroph. J. Supplement Series. 2022. V. 258. P. 33.
4. *Арнольд В.И.* Математические методы классической механики. М.: УРСС, 2003. [*Arnold V.I.* Mathematical Methods of Classical Mechanics. NY: Springer-Verlag, 1978.]

5. *Goldstein H., Poole Ch., Safko J.* Classical Mechanics. Addison Wesley, 2002. [Голдстейн Г., Пул Ч., Сафко Дж. Классическая механика. М.—Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2012.]
6. *Гантмахер Ф.Р.* Лекции по аналитической механике. М.: Физматлит, 2001.
7. *Жилинский Б.И.* Теория сложных молекулярных спектров. Изд-во Московского университета, 1989.
8. *Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тютерева Вл.Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1987.
9. *Петров С.В., Локистанов С.Е.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 148. С. 219.
10. *Zhilinskii B.* Quantum Bifurcations / Ed. R.A. Meyers. Encyclopedia of Complexity and Systems Science. NY: Springer-Verlag, 2009. P. 7135.
11. *Шильников Л.П., Шильников А.Л., Тураев Д.В., Чуа Л.* Методы качественной теории в нелинейной динамике. Ч. 1. М.—Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004.
12. *Dorney A.J., Watson J.K.G.J.* // Mol. Spectrosc. 1972. V. 42. P. 135.
13. *Harter W.G., Patterson C.W.J.* // Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4241.
14. *Zhilinskii B.I., Pavlichenkov I.M.* // Ann. Phys. 1988. V. 184. P. 1.
15. *Petrov S.V., Kozlovskii B.M.* // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 243. P. 245.
16. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* // Опт. и спектр. 1988. V. 64. P. 688.
17. *Makarewicz J.* // J. Mol. Phys. 1990. V. 69. P. 903.
18. *Kozin I.N., Pavlichenkov I.M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4105.
19. *Kozin I.N., Klee S., Jensen P. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 158. P. 409.
20. *Kozin I.N., Jensen P., Polanz O. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180. P. 402.
21. *Jensen P.O.G., Kozin I.N.* Vibrational-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics / Ed. D. Papousek. 1997. V. 9. P. 298.
22. *Петров С.В.* // Опт. и спектр. 1992. V. 73. P. 1107.
23. *Жилинский Б.И., Петров С.В.* // Опт. и спектр. 1998. V. 85. P. 508.
24. *Petrov S.V., Lokshtanov S.E.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. P. 5317.
25. *Петров С.В., Пыщев А.П.* // Журн. физ. химии. 2002. V. 76. P. 295.
26. *Петров С.В., Локистанов С.Е.* // Там же. 2002. V. 76. P. 1084.
27. *Петров С.В., Пыщев А.П.* // Там же. 2004. V. 78. P. 69.