

УДК 539.194

DOI: 10.17223/00213411/62/10/154

*О.В. ЕГОРОВ<sup>1,2</sup>, Ф. МОГЬЕР<sup>3</sup>, Вл.Г. ТЮТЕРЕВ<sup>1,4</sup>*

## ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ОРБИТЫ И БИФУРКАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД МОЛЕКУЛЫ ОЗОНА ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ \*

Изучение квантовых состояний молекул в области диссоциации необходимо для понимания процесса их образования и точного расчёта химических реакций. В настоящее время наряду с квантовыми расчётами энергий высоковозбуждённых состояний применяются методы нелинейной классической механики, позволяющие выявить устойчивые типы молекулярных движений и их качественные трансформации (бифуркации) в процессе возбуждения молекулы. В особенности, классический подход оказывается эффективным в области высоких энергий, где в результате увеличения плотности состояний наблюдается их сильное перемешивание и нарушение идентификации в терминах нормальных мод. Представлены первые результаты по моделированию периодических орбит основного изотополога молекулы озона ( $^{16}\text{O}_3$ ), полученные с использованием *ab initio* поверхности потенциальной энергии. Наряду с основными семействами периодических орбит, соответствующих симметричному, антисимметричному и изгибному типам колебаний молекулы, выявлена точка бифуркации – переход к локально-модовому типу движения и резонансные орбиты в области высоких энергий, отвечающие новым типам колебательных движений. Обсуждаются классические траектории ядер и их соответствие волновым функциям квантовых состояний молекулы.

**Ключевые слова:** озон, периодические орбиты, диссоциация, нелинейные эффекты, бифуркации, фазовый портрет, резонансные взаимодействия, локализация волновых функций, эффект нарушения симметрии.

### Введение

В настоящее время для изучения возбуждённых состояний молекул активно разрабатываются поверхности потенциальной энергии (ППЭ) из первых принципов квантовой теории (*ab initio*). Помимо детальных спектроскопических расчётов, ППЭ позволяют анализировать динамику ядерных движений в процессе возбуждения молекулы. В области высоких энергий возрастает плотность состояний и резонансные взаимодействия между ними. В результате сильного перемешивания волновых базисных функций высокоэнергетические состояния не могут быть описаны в терминах нормальных мод, например [1]. Между тем это приводит к сближению квантовых процессов с динамикой в её классическом пределе [2].

В колебательной спектроскопии хорошо известны случаи проявления бифуркаций при качественных изменениях типов траекторий. Термин «бифуркация» используется в широком смысле для обозначения всех возможных качественных реорганизаций различных объектов в результате изменения параметров, от которых они зависят [3]. Трансформация нормальных мод колебаний в локальные моды связана с переходом системы через простейшую бифуркацию типа вилки в фазовом пространстве движения ядер. Результаты [4] являются одними из первых по исследованию фазового пространства колебаний трёхатомных молекул. Авторами [4] были построены бифуркационные диаграммы в рамках эффективного двухмодового гамильтониана с одним или двумя резонансными членами. Детальное понимание возникновения бифуркаций в нормальных колебаниях молекул возможно посредством построения карт катастроф, например [5, 6]. В первых работах анализ квантовых бифуркаций проводился в рамках модели гармонических либо связанных осцилляторов Морзе. Параметры таких эффективных гамильтонианов использовались в качестве варьируемых при построении карт катастроф. Молекула НСР была одной из первых, для которой бифуркация типа седло-узел была подтверждена экспериментальными уровнями энергии и поведением волновых функций [7 и ссылки в ней]. Дальнейшие исследования молекул НОСl, НОВг и НСН показали существование каскадов бифуркаций в направлении диссоциации или изомеризации [8].

Примером успешного применения аппарата нелинейной динамики к изучению молекулярных комплексов может служить поиск выделенных направлений в фазовом пространстве, вдоль которых возможны периодические колебания. Такие направления называются периодическими орбитами (ПО), которые определяют своего рода базисные наборы колебательных движений конкретного молекулярного комплекса. Основные (фундаментальные) семейства ПО возникают в равновесных точках как стабильных, так и неустойчивых, и их существование было доказано в [9, 10].

\* Данное научное исследование выполнено при поддержке гранта РФФ, соглашение № 19-12-00171 от 22.04.2019 г.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала  
**«Известия высших учебных заведений. Физика»**  
осуществляется на платформе  
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU  
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>