

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

---

Кафедра физической химии  
Лаборатория строения и квантовой механики молекул



Исследование бифуркации в трехатомных гидридах  
методом классических траекторий.

Курсовая работа студента 411 группы  
Финенко А.А.

Научный руководитель:  
к.х.н., Петров С.В.

Москва  
2016

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана</b>	<b>2</b>
2.1	Переход в систему отсчета, связанную с центром масс . . . . .	2
2.2	Переход в подвижную систему отсчета . . . . .	2
2.3	Применение теоремы Донкина . . . . .	6
	<b>Appendices</b>	<b>7</b>
<b>A</b>	<b>Про угловой момент...</b>	<b>7</b>

# 1 Введение

## 2 Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана

### 2.1 Переход в систему отсчета, связанную с центром масс

Рассмотрим систему  $n$  материальных точек. Обозначим их массы через  $m_i$ , их радиус-векторы в лабораторной системе координат через  $\vec{r}_i$ , в подвижной системе координат – через  $\vec{R}_i$  ( $i = 1 \dots n$ ). Разделим движение системы на движение центра масс и движение вокруг центра масс:

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{r} + \vec{r}'_1, \\ \dots \\ \vec{r}_n = \vec{r} + \vec{r}'_n, \end{cases}$$

где  $\vec{r}$  – радиус-вектор центра масс в лабораторной системе координат и  $\vec{r}'_i$  – радиус-векторы рассматриваемых точек в системе отсчёта, связанной с центром масс.

Кинетическая энергия  $T$  системы принимает вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}} + \dot{\vec{r}}'_i)^2 = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}}'_i)^2 + \dot{\vec{r}} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}'_i,$$

где  $M = \sum_{i=1}^n m_i$ .

Заметим, что последняя сумма является производной следующей суммы, которая равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n m_i \dot{\vec{r}}'_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n m_i \vec{r}'_i = 0.$$

Итак, мы перешли в систему координат, связанную с центром масс, и отделили энергию движения центра масс:

$$T = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\vec{r}}'_i)^2.$$

Забудем про слагаемое, отвечающее центру масс; откинем штрихи, чтобы упростить запись.

### 2.2 Переход в подвижную систему отсчета

Переход от лабораторной системы отсчета к подвижной системе может быть осуществлен при помощи трех последовательных поворотов на углы Эйлера  $\varphi$ ,  $\theta$  и  $\psi$ .

Первое вращение происходит вокруг оси  $z$  на угол  $\varphi$ . Оно переводит лабораторную систему  $x, y, z$  в систему  $x', y', z'$ . Угол  $\varphi$  называется углом прецессии.

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

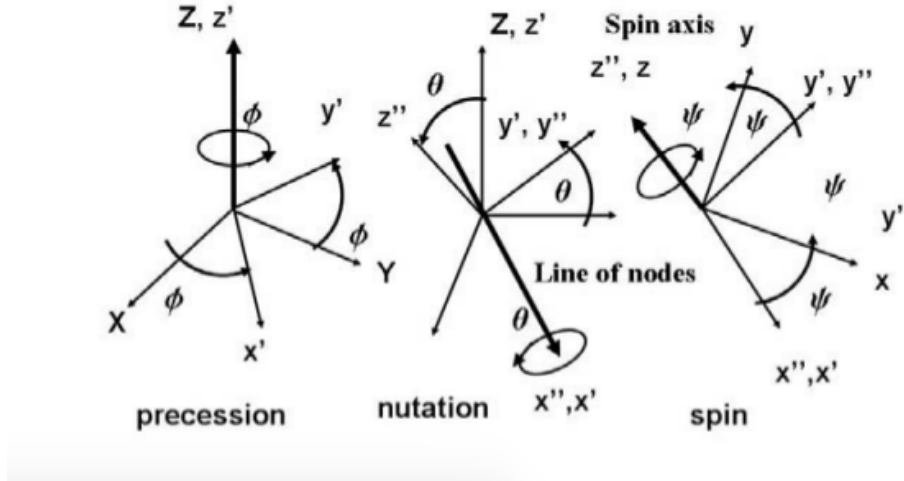


Рис. 1: Углы Эйлера

Оси  $x'$ ,  $y'$  лежат в плоскости  $x$ ,  $y$ . Затем происходит поворот вокруг оси  $x'$  на угол  $\theta$ , переводящий систему  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  в систему  $x''$ ,  $y''$ ,  $z''$ . Ось  $x''$  совпадает с осью  $x'$ . Ось этого поворота называется линией узлов. Угол  $\theta$  называется углом нутации.

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

И наконец, вращение вокруг оси  $z''$  на угол  $\psi$  переводит систему  $x''$ ,  $y''$ ,  $z''$  в систему  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Угол  $\psi$  называется углом собственного вращения.

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

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

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

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

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

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

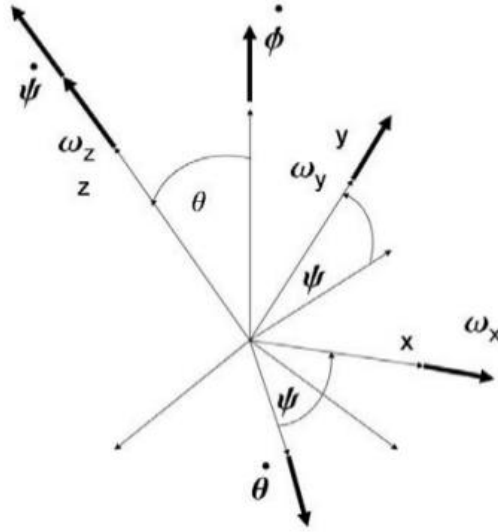


Рис. 2: Угловые скорости

ПОПРАВИТЬ НА КАРТИНКЕ МАЛЕНЬКИЕ БУКВЫ НА БОЛЬШИЕ  
 Я НЕ ЗНАЮ КАК СВЯЗАТЬ НАПИСАННОЕ НИЖЕ С ТЕМ, ЧТО ДОПИСАНО СЕЙ-  
 ЧАС

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

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

Введем матрицу  $\mathbb{A}$  следующим образом:  $\mathbb{A} = \dot{\mathbb{S}} \mathbb{S}^{-1}$ . Покажем, что она является кососимметрической матрицей; для этого продифференцируем единичную матрицу:

$$\frac{d}{dt} \mathbb{E} = \frac{d}{dt} (\mathbb{S} \mathbb{S}^{-1}) = \dot{\mathbb{S}} \mathbb{S}^{-1} + \mathbb{S} \dot{\mathbb{S}}^{-1} = 0.$$

Заметим, что первое слагаемое и есть матрица  $\mathbb{A}$ , а второе – транспонированная матрица  $\mathbb{A}$  (т.к.  $\mathbb{S}^\top = \mathbb{S}^{-1}$  в силу ортогональности). Следовательно,

$$\mathbb{A} + \mathbb{A}^\top = 0,$$

т.е. по определению матрица  $\mathbb{A}$  является кососимметрической.

Так как размерность пространства кососимметрических матриц равна 3, то существует естественный изоморфизм, позволяющий сопоставить каждой кососимметрической матрице единственный псевдовектор:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \longleftrightarrow \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix},$$

причем для любого вектора  $\vec{x} \in \mathbf{R}^3$  имеем  $\mathbb{A} \vec{x} = [\vec{\omega} \times \vec{x}]$ , где  $\vec{\omega}$  – вектор угловой скорости в лабораторной системе координат.

Получим выражение для квадратов скоростей рассматриваемых точек в лабораторной системе координат через координаты и скорости в подвижной системе координат:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}}_i &= \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = \dot{\mathbb{S}}\mathbb{S}^{-1}\vec{r}_i + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = \mathbb{A}\vec{r}_i + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = [\vec{\omega} \times \vec{r}_i] + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = [\mathbb{S}\vec{\Omega} \times \mathbb{S}\vec{R}_i] + \dot{\mathbb{S}}\vec{R}_i = \\ &= \mathbb{S} \left( [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + \dot{\vec{R}}_i \right), \\ \dot{r}_i^2 &= \dot{\vec{r}}_i^\top \dot{\vec{r}}_i = \left( \dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right)^\top \mathbb{S}^\top \mathbb{S} \left( \dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right) = \dot{R}_i^2 + 2\dot{\vec{R}}_i^\top [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]^2,\end{aligned}$$

где  $\vec{\Omega}$  – вектор угловой скорости в подвижной системе координат.

Рассмотрим последнее слагаемое как смешанное произведение и применим правило Лагранжа:

$$([\vec{\Omega} \times \vec{R}_i], [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]) = \vec{\Omega}^\top [\vec{R}_i \times [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]] = \vec{\Omega}^\top \left( \vec{\Omega}(\vec{R}_i, \vec{R}_i) - \vec{R}_i(\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \right).$$

Итак, с учётом выполненных преобразований имеем:

$$\begin{aligned}T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{r}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{R}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i \left( \vec{\Omega}(\vec{R}_i, \vec{R}_i) - \vec{R}_i(\vec{R}_i, \vec{\Omega}) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{R}_i^2 + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i [\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i] + \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}.\end{aligned}$$

где  $\mathbb{I}$  – матрица тензора инерции в подвижной системе координат.

Пусть исследуемая система содержит  $s$  внутренних степеней свободы. Осуществим переход от векторов в подвижной системе к внутренним координатам  $q_j, j = 1 \dots s$ :

$$\begin{cases} \vec{R}_1 = \vec{R}_1(q_1, \dots, q_s), \\ \dots \\ \vec{R}_n = \vec{R}_n(q_1, \dots, q_s); \\ \frac{d}{dt} \vec{R}_i = \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j. \end{cases}$$

Подставляя  $\dot{\vec{R}}_i$  в выражение для кинетической энергии, получим:

$$\begin{aligned}T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \sum_{k=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \vec{\Omega}^\top \sum_{i=1}^n m_i \left[ \vec{R}_i \times \sum_{j=1}^s \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j \right] + \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s \left( \sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \right) \dot{q}_j \dot{q}_k + \vec{\Omega}^\top \sum_{j=1}^s \left( \sum_{i=1}^n m_i \left[ \vec{R}_i \times \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \right] \right) \dot{q}_j + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega}.\end{aligned}$$

Обозначая  $a_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k}$ ,  $A_{jk} = \sum_{i=1}^n m_i \left[ \vec{R}_i \times \frac{\partial \vec{R}_i}{\partial q_k} \right]_\alpha$  (здесь  $\alpha = x, y, z$  соответственно  $j = 1, 2, 3$ ), представим кинетическую энергию в виде:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\vec{q}}^\top \mathbb{a} \dot{\vec{q}} + \vec{\Omega}^\top \mathbb{A} \dot{\vec{q}} + \frac{1}{2} \vec{\Omega}^\top \mathbb{I} \vec{\Omega},$$

где  $\mathbb{a} = (a_{jk})_{j=1\dots s, k=1\dots s}$ ,  $\mathbb{A} = (A_{jk})_{j=1\dots 3, k=1\dots s}$ .

## 2.3 Применение теоремы Донкина

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

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

где  $\mathbb{B}$  – блочная матрица:

$$\mathbb{B} = \begin{bmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{A} \\ \mathbb{A}^\top & \mathfrak{a} \end{bmatrix} \tag{1}$$

---

# Appendices

## A Про угловой момент...

про угловой момент