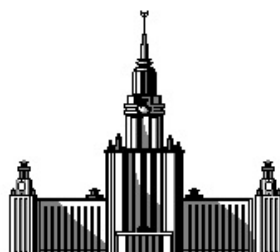


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

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

1	Введение	2
2	Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана	2

1 Введение

2 Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана

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. 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:

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

$$\dot{\vec{r}}_i^2 = \dot{\vec{r}}_i^\top \dot{\vec{r}}_i = \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right)^\top \mathbb{S}^\top \mathbb{S} \left(\dot{\vec{R}}_i + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] \right) = \dot{R}_i^2 + 2\dot{\vec{R}}_i^\top [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i] + [\vec{\Omega} \times \vec{R}_i]^2,$$

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:

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

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 $\alpha = x, y, z$ соответствуют $j = 1, 2, 3$), представим кинетическую энергию в виде:

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

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

Воспользуемся следующей теоремой:

Теорема 1. Преобразование $\vec{y} = \frac{\partial X(\vec{x}, \vec{\alpha})}{\partial \vec{x}}$, определяемое производящей функцией $X = X(\vec{x}, \vec{\alpha})$, гессиан которой отличен от 0 ($\det\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x_i \partial x_j}\right) \neq 0$), имеет обратное преобразование $\vec{x} = \frac{\partial Y(\vec{y}, \vec{\alpha})}{\partial \vec{y}}$, определяемое производящей функцией $Y(\vec{y}, \vec{\alpha})$, гессиан которой также отличен от 0 ($\det\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial y_i \partial y_j}\right) \neq 0$). Производящая функция $Y(\vec{y}, \vec{\alpha})$ определяется следующим образом: $Y(\vec{y}, \vec{\alpha}) = \vec{x} \cdot \vec{y} - X(\vec{x}(\vec{y}, \vec{\alpha}), \vec{\alpha})$, причем $\frac{\partial X}{\partial \vec{\alpha}} + \frac{\partial Y}{\partial \vec{\alpha}} = 0$.