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
Фи户енко А.А.

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

Москва
2016

Содержание

1 Введение **2**

2 Схема получения полного колебательно-вращательного гамильтониана **2**

2.1 Переход в подвижную систему отсчета 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:

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

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:

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

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:

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

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

2.1 Переход в подвижную систему отсчета

Переход от лабораторной системы отсчета к подвижной системе может быть осуществлен при помощи трех последовательных поворотов на углы Эйлера φ, θ и ψ.

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

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

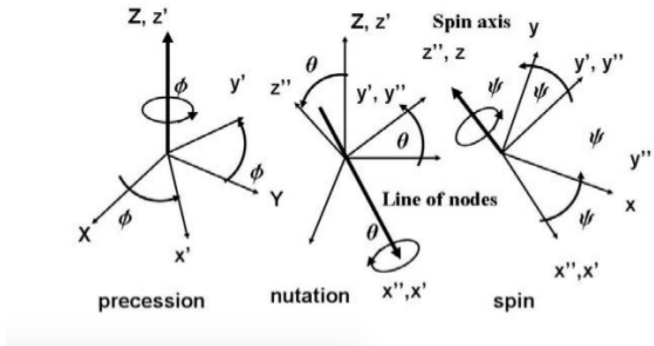

Рис. 1: Углы Эйлера

Оси x', y' лежат в плоскости x, y. Затем происходит поворот вокруг оси x' на угол θ, переводящий систему x', y', z' в систему x'', y'', z''. Ось x'' совпадает с осью x'. Ось этого поворота называется линией узлов. Угол θ 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 ψ переводит систему x'', y'', z'' в систему x, y, z. Угол ψ 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 Ω на базис, образованный Эйлеровыми угловыми скоростями $\dot{\varphi}$, $\dot{\theta}$, $\dot{\psi}$, получаем соотношение, известное как кинематическое уравнение Эйлера:

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

ПОПРАВИТЬ НА КАРТИНКЕ МАЛЕНЬКИЕ БУКВЫ НА БОЛЬШИЕ

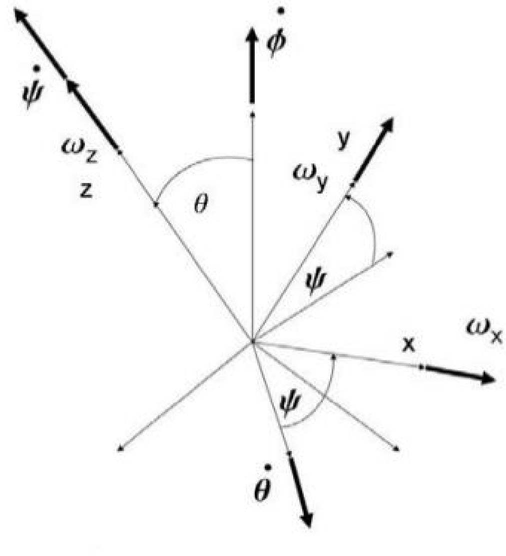

Рис. 2: Угловые скорости

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

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

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:

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

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:

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

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:

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

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

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:

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

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 $q_j, j=1\ldots s$:

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

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

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

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

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* $\frac{\partial X}{\partial\vec{\alpha}}+\frac{\partial Y}{\partial\vec{\alpha}}=0$.