

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
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
A	Про угловой момент..	8
B	Формулы Фробениуса	8

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 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.

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

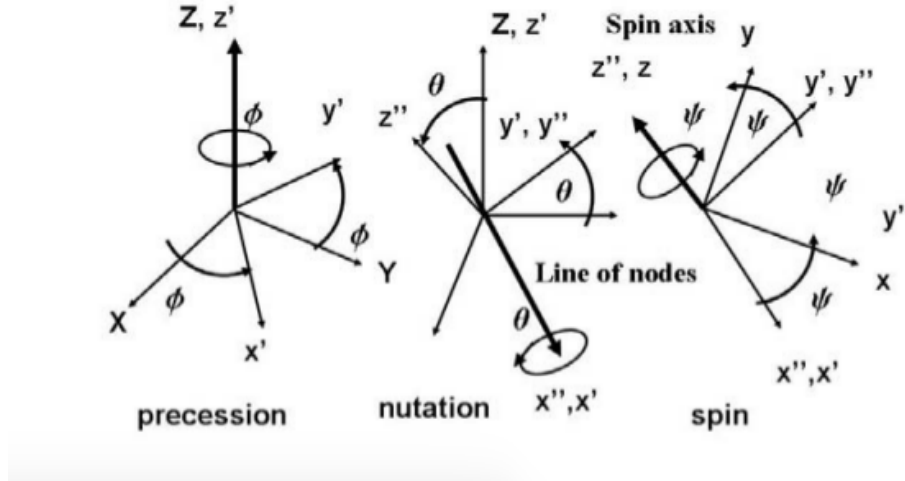


Рис. 1: Углы Эйлера

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 Эйлерами угловыми скоростями $\dot{\varphi}$, $\dot{\theta}$, $\dot{\psi}$, получаем соотношение, известное как кинематическое уравнение Эйлера:

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

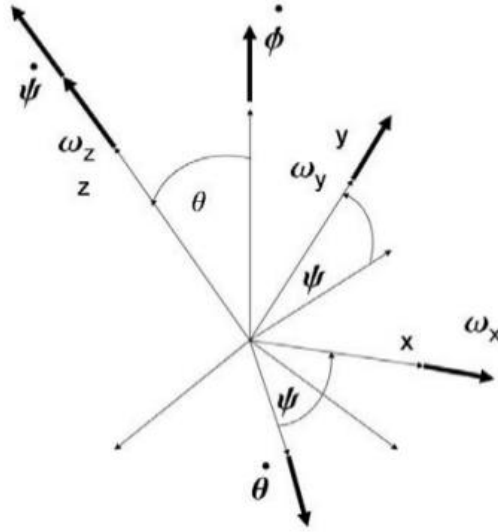


Рис. 2: Угловые скорости

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

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 $\alpha = x, y, z$ соответствуют $j = 1, 2, 3$), 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 $\mathbb{a} = (a_{jk})_{j=1\dots s, k=1\dots s}$, $\mathbb{A} = (A_{jk})_{j=1\dots 3, k=1\dots s}$.

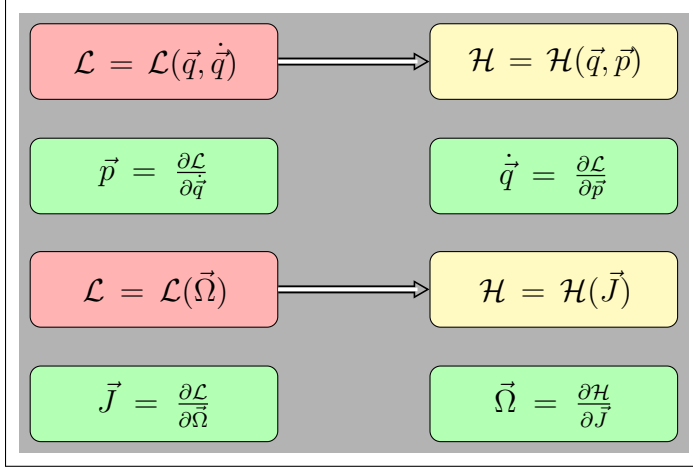
2.3 Применение теоремы Донкина

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:

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



Текст, поясняющий, что угловая скорость и угловой момент являются такими же сопряженными переменными как $\dot{\vec{q}}$ и \vec{p} .

Сейчас мы работаем исключительно с выражением для кинетической энергии, так что обозначим имеющееся у нас выражение $T_{\mathcal{L}}$ (в лагранжевом представлении), а искомое представление – $T_{\mathcal{H}}$.

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \dot{\vec{q}}} = \mathbb{A}^\top \vec{\Omega} + \mathfrak{a} \dot{\vec{q}} \\ \vec{J} &= \frac{\partial T_{\mathcal{L}}}{\partial \vec{\Omega}} = \mathbb{I} \vec{\Omega} + \mathbb{A} \dot{\vec{q}} \end{aligned}$$

Заметим, что блочный вектор $\begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix}$ связан с вектором $\begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix}$ линейным преобразованием, причем матрица этого линейного преобразования есть \mathbb{B} :

$$\begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix} = \mathbb{B} \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{bmatrix} \vec{\Omega} \\ \dot{\vec{q}} \end{bmatrix} = \mathbb{B}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{J} \\ \vec{p} \end{bmatrix}$$

Инвертирование блочной матрицы \mathbb{B} легче всего осуществить с применением формул Фробениуса. (Подробнее в аппендиксе В). Обозначим $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix}$, ее элементы имеют следующие выражения:

$$\begin{aligned} G_{11} &= \mathfrak{a}^{-1} + \mathfrak{a}^{-1} \mathbb{A}^\top \mathbb{I}_{mod.}^{-1} \mathbb{A} \mathfrak{a}^{-1} \\ G_{12} &= -\mathfrak{a}^{-1} \mathbb{A}^\top \mathbb{I}_{mod.}^{-1} \\ G_{21} &= -\mathbb{I}_{mod.}^{-1} \mathbb{A} \mathfrak{a}^{-1} \\ G_{22} &= \mathbb{I}_{mod.}^{-1}, \end{aligned}$$

где было введено $\mathbb{I}_{mod.} = \mathbb{I} - \mathbb{A}\mathfrak{a}^{-1}\mathbb{A}^\top$.

А Про угловой момент..

Покажем истинность следующего результата:

$$\vec{J} = \mathbb{A}\dot{\vec{q}} + \mathbb{I}\vec{\Omega}$$

Рассмотрим угловой момент в лабораторной системе координат.

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{r}_i \times \dot{\vec{r}}_i \right] \\ \dot{\vec{r}}_i &= \mathbb{S}^{-1} \left(\left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] + \dot{\vec{R}}_i \right) \\ \vec{j} &= \sum_{i=1}^n m_i \left[\vec{r}_i \times \mathbb{S}^{-1} \left(\left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] + \dot{\vec{R}}_i \right) \right] = \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i \right] + \mathbb{S}^{-1} \sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] \right]\end{aligned}$$

Внимательно посмотрим на слагаемое, содержащее двойное векторное произведение:

$$\sum_i m_i \left[\vec{R}_i \times \left[\vec{\Omega} \times \vec{R}_i \right] \right] = \sum_i \left(R_i^2 \vec{\Omega} - \left(\vec{R}_i, \vec{\Omega} \right) \vec{R}_i \right) = \mathbb{I}\vec{\Omega}$$

Используем результат, умножаем обе части на \mathbb{S} , учтем, что $\vec{J} = \mathbb{S}\vec{j}$:

$$\vec{J} = \mathbb{A}\dot{\vec{q}} + \mathbb{I}\vec{\Omega}$$

В Формулы Фробениуса

Рассмотрим блочную матрицу $\mathbb{U} = \begin{bmatrix} \mathbb{U}_{11} & \mathbb{U}_{12} \\ \mathbb{U}_{21} & \mathbb{U}_{22} \end{bmatrix}$, т.ч. $\mathbb{U}_{11} = \left(\mathbb{U}_{11}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots m \\ k=1\dots m}}$, $\mathbb{U}_{22} = \left(\mathbb{U}_{22}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots n \\ k=1\dots n}}$ — обратимые матрицы; $\mathbb{U}_{12} = \left(\mathbb{U}_{12}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots m \\ k=1\dots n}}$, $\mathbb{U}_{21} = \left(\mathbb{U}_{21}^{jk} \right)_{\substack{j=1\dots n \\ k=1\dots m}}$.

Положим $\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{V}_{11} & \mathbb{V}_{12} \\ \mathbb{V}_{21} & \mathbb{V}_{22} \end{bmatrix}$ — это матрица, удовлетворяющая следующему соотношению:

$$\mathbb{U}\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \mathbb{E}_{m \times m} & \mathbb{O}_{m \times n} \\ \mathbb{O}_{n \times m} & \mathbb{E}_{n \times n} \end{bmatrix} \quad (1)$$

Соотношение (1) эквивалентно следующей системе:

$$\mathbb{U}_{11}\mathbb{V}_{11} + \mathbb{U}_{12}\mathbb{V}_{21} = \mathbb{E}_{m \times m} \quad (2)$$

$$\mathbb{U}_{11}\mathbb{V}_{12} + \mathbb{U}_{12}\mathbb{V}_{22} = \mathbb{O}_{m \times n} \quad (3)$$

$$\mathbb{U}_{21}\mathbb{V}_{11} + \mathbb{U}_{22}\mathbb{V}_{21} = \mathbb{O}_{n \times m} \quad (4)$$

$$\mathbb{U}_{21}\mathbb{V}_{12} + \mathbb{U}_{22}\mathbb{V}_{22} = \mathbb{E}_{n \times n} \quad (5)$$