Метод Якоби

На примере системы N_2-Ar сделаем преобразование координат, аналогичное введению приведенной массы в задаче двух тел, приводящее к возникновению виртуальных масс. Обозначим массы азотов за m_1, m_2, аргона – за m_3. Радиус-векторам относительно лабораторной системы координат припишем соответствующие номера.

$$T = \frac{1}{2}m_1\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\mathbf{r}}_2^2 + \frac{1}{2}m_3\dot{\mathbf{r}}_3^2 \tag{1}$$

Осуществим замену переменных $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \longrightarrow \mathbf{r}_{12}, \boldsymbol{\rho}_{12}$:

$$\begin{cases} \boldsymbol{\rho}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r}_{12} = \dfrac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \end{cases} \iff \begin{cases} \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{12} + \dfrac{m_2}{m_1 + m_2}\boldsymbol{\rho}_{12} \\ \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{12} - \dfrac{m_1}{m_1 + m_2}\boldsymbol{\rho}_{12} \end{cases} \tag{2}$$

Подставляя замену (2) в выражение кинетической энергии (1), получаем

$$T = \frac{1}{2}m_{12}\dot{\mathbf{r}}_{12}^2 + \frac{1}{2}\mu_{12}\dot{\boldsymbol{\rho}}_{12}^2 + \frac{1}{2}m_3\dot{\mathbf{r}}_3^2, \tag{3}$$

где были введены обозначения

$$m_{12} = m_1 + m_2, \qquad \frac{1}{\mu_{12}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Заметим, что вектор $\boldsymbol{\rho}_{12}$ направлен вдоль линейной молекулы N_2, а вектор $\mathbf{r}_{12}$ – к ее центру масс.
Проделаем аналогичную операцию с парой векторов $\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_3$, введя переменные $\boldsymbol{\rho}_\Sigma, \mathbf{r}_\Sigma$:

$$\begin{cases} \boldsymbol{\rho}_\Sigma = \mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_3 \\ \mathbf{r}_\Sigma = \dfrac{m_{12}\mathbf{r}_{12} + m_3\mathbf{r}_3}{m_{12} + m_3} \end{cases} \iff \begin{cases} \mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_\Sigma - \dfrac{m_{12}}{m_{12} + m_3}\boldsymbol{\rho}_\Sigma \\ \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_\Sigma + \dfrac{m_3}{m_{12} + m_3}\boldsymbol{\rho}_\Sigma \end{cases} \tag{4}$$

$$T = \frac{1}{2}m_\Sigma\dot{\mathbf{r}}_\Sigma^2 + \frac{1}{2}\mu_\Sigma\dot{\boldsymbol{\rho}}_\Sigma^2 + \frac{1}{2}\mu_{12}\dot{\boldsymbol{\rho}}_{12}^2, \tag{5}$$

где были введены обозначения

$$m_\Sigma = m_1 + m_2 + m_3, \quad \text{(сумма масс мономеров)}$$
$$\frac{1}{\mu_\Sigma} = \frac{1}{m_1 + m_2} + \frac{1}{m_3}. \quad \text{(приведенная масса мономеров)}$$

Переместив начало системы отсчета в центр масс системы, исключаем первое слагаемое в (5).

$$T = \frac{1}{2}\mu_\Sigma \dot{\boldsymbol{\rho}}_\Sigma^2 + \frac{1}{2}\mu_{12}\dot{\boldsymbol{\rho}}_{12}^2. \tag{6}$$

Это выражение может быть получено альтернативным путем. Вместо того, чтобы последовательно вводить вектора Якоби $\boldsymbol{\rho}_{12}$, $\boldsymbol{\rho}_\Sigma$, сразу выпишем выражения для них через исходные вектора $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$, дополненные выражением для вектора центра масс $\mathbf{r}_\Sigma$:

$$\begin{cases} \boldsymbol{\rho}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_\Sigma = \mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_3 = \dfrac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \mathbf{r}_3 \\ \mathbf{r}_\Sigma = \dfrac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2 + m_3\mathbf{r}_3}{m_1 + m_2 + m_3} \end{cases}$$

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\rho}_{12} \\ \boldsymbol{\rho}_\Sigma \\ \mathbf{r}_\Sigma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ \dfrac{m_1}{m_1+m_2} & \dfrac{m_2}{m_1+m_2} & -1 \\ \dfrac{m_1}{m_1+m_2+m_3} & \dfrac{m_2}{m_1+m_2+m_3} & \dfrac{m_3}{m_1+m_2+m_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r}_3 \end{bmatrix} \tag{7}$$

Обращая выписанную матрицу, выражаем исходные вектора $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ через вектора Якоби $\boldsymbol{\rho}_{12}, \mathbf{r}_\Sigma, \mathbf{r}_\Sigma$. Затем отделяем центр масс системы, то есть исключаем вектор $\mathbf{r}_\Sigma$ из выражений для $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{m_2}{m_1+m_2} & \dfrac{m_3}{m_1+m_2+m_3} & 1 \\ -\dfrac{m_1}{m_1+m_2} & \dfrac{m_3}{m_1+m_2+m_3} & 1 \\ 0 & -\dfrac{m_1+m_2}{m_1+m_2+m_3} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\rho}_{12} \\ \boldsymbol{\rho}_\Sigma \\ \mathbf{r}_\Sigma \end{bmatrix} \tag{8}$$

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1 = \dfrac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{\rho}_{12} + \dfrac{m_3}{m_1+m_2+m_3}\boldsymbol{\rho}_\Sigma \\ \mathbf{r}_2 = -\dfrac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{\rho}_{12} + \dfrac{m_3}{m_1+m_2+m_3}\boldsymbol{\rho}_\Sigma \\ \mathbf{r}_3 = -\dfrac{m_1+m_2}{m_1+m_2+m_3}\boldsymbol{\rho}_\Sigma \end{cases} \tag{9}$$

Продифференцировав полученные выражения и подставив в (1), приходим к (6)

$$T = \frac{1}{2}\mu_\Sigma \dot{\boldsymbol{\rho}}_\Sigma^2 + \frac{1}{2}\mu_{12}\dot{\boldsymbol{\rho}}_{12}^2 \tag{10}$$

Введем подвижную систему координат таким образом, чтобы линейная молекула и атом всегда находились в плоскости XZ, а атом лежал на оси OZ. Введем внутренние координаты $\mathbf{q} = \{R, \Theta\}$; R – длина вектора $\boldsymbol{\rho}_\Sigma$, равная расстоянию между центром масс N_2 и Ar, Θ – угол поворота N_2 относительно линии связи в подвижной плоскости.

$$\begin{array}{l} \boldsymbol{\rho}_\Sigma \to \mathbf{R}_1 = \{0, 0, R\} \\ \boldsymbol{\rho}_{12} \to \mathbf{R}_2 = \{l\cos\Theta, 0, l\sin\Theta\} \end{array} \quad \Longleftrightarrow \quad \begin{array}{ll} X_1 = 0 & X_2 = l\sin\Theta \\ Y_1 = 0 & Y_2 = 0 \\ Z_1 = R & Z_2 = l\cos\Theta \end{array}$$