

## ROZDZIAŁ 7. SUPLEMENT 2

### PRZYKŁAD RÓWNAŃ NEWTONA DLA MOLEKUŁY DWUATOMOWEJ

Rozpatrzmy, na przykład, molekułę CO i ponumerujmy atomy: C ma nr 1, O ma nr 2. Mamy  $3 \cdot 2 = 6$  współrzędnych kartezjańskich  $X_i$ ,  $i = 1, \dots, 6$ . Moglibyśmy umieścić oba atomy na jednej osi, np.  $x$ , i problem stałby się jednowymiarowy. My jednak postąpimy tak, jak dyktują nam właśnie wyprowadzane wzory ogólne. Wektor  $\mathbf{R} = (X_1, X_2, \dots, X_6)^T = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ , gdzie  $\mathbf{R}_1 = (X_1, X_2, X_3)^T$  i  $\mathbf{R}_2 = (X_4, X_5, X_6)^T$ . Energia potencjalna  $V$  ma dla molekuły CO w przybliżeniu harmonicznym postać:

$$V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{x}) = \frac{1}{2}k[(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{1,0}) - (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_{2,0})]^2 = \frac{1}{2}k[\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2]^2,$$

gdzie  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_{1,0}$  jest wektorem wychylenia atomu pierwszego (węgla) ze swojego położenia równowagi, a wektor  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_{2,0}$  jest wychyleniem atomu drugiego (tłenu) z położenia równowagi. Taka postać  $V$  ma oczywiście sens, bo gdy tylko wychylenia obu atomów się różnią, energia zaraz dostaje karę rosnącą parabolicznie z wielkością przewinienia.

Teraz zainteresujemy się równaniami ruchu Newtona: masa razy przyspieszenie równa się siła. Składowa siły działającej na atom o masie  $M_k$  to ujemna pochodna energii potencjalnej względem odpowiedniej współrzędnej tego atomu. Ponieważ  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{x}$ , więc (kropki oznaczają pochodne po czasie):

$$M_k \ddot{x}_k = -\frac{\partial V}{\partial x_k} \quad (1)$$

dla  $k = 1, 2, 3, \dots, 3N$ , gdzie  $N$  jest liczbą atomów w molekułe. Potrzebne nam  $-\frac{\partial V}{\partial x_k}$  obliczamy, różniczkując wyrażenie na  $V$  uzyskane w przybliżeniu harmonicznym

$$\begin{aligned} -\frac{\partial V}{\partial x_k} &= -\frac{1}{2} \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \right)_0 x_j - \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 x_i = \\ &= -\sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \right)_0 x_j, \end{aligned} \quad (2)$$

przy czym skorzystaliśmy z równości pochodnych mieszanych i niezależności wyniku od indeksu sumacyjnego. W naszym przykładzie możemy teraz obliczyć siły działające na atomy. Na przykład pierwszą składową siły działającej na atom nr 1 obliczamy, różniczkując  $V$  względem  $X_1$  lub, co na jedno wychodzi, względem  $x_1$ :

$$-\frac{\partial V}{\partial X_1} = -\frac{\partial V}{\partial x_1} = -k(x_1 - x_4).$$

Podobnie dostajemy

$$\begin{aligned} -\frac{\partial V}{\partial x_2} &= -k(x_2 - x_5), \\ -\frac{\partial V}{\partial x_3} &= -k(x_3 - x_6), \\ -\frac{\partial V}{\partial x_4} &= k(x_1 - x_4), \\ -\frac{\partial V}{\partial x_5} &= k(x_2 - x_5), \\ -\frac{\partial V}{\partial x_6} &= k(x_3 - x_6). \end{aligned}$$

Zobaczmy, jak w naszym przykładzie wygląda macierz drugich pochodnych  $\mathbf{V}''$  obliczona dla punktu równowagi. Uzyskujemy ją szybko jako:

$$\mathbf{V}'' = \begin{pmatrix} k & 0 & 0 & -k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 & 0 & -k & 0 \\ 0 & 0 & k & 0 & 0 & -k \\ -k & 0 & 0 & k & 0 & 0 \\ 0 & -k & 0 & 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & -k & 0 & 0 & k \end{pmatrix}.$$

W naszym przykładzie równania Newtona mają identyczną postać. Istotnie, składowe siły, która występuje po prawej stronie równania, to wektor

$$\begin{bmatrix} -\frac{\partial V}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial V}{\partial x_2} \\ -\frac{\partial V}{\partial x_3} \\ -\frac{\partial V}{\partial x_4} \\ -\frac{\partial V}{\partial x_5} \\ -\frac{\partial V}{\partial x_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k(x_1 - x_4) \\ -k(x_2 - x_5) \\ -k(x_3 - x_6) \\ k(x_1 - x_4) \\ k(x_2 - x_5) \\ k(x_3 - x_6) \end{bmatrix},$$

który jest, jak łatwo sprawdzić, korzystając ze znalezionej postaci  $\mathbf{V}''$ , identyczny z wektorem  $-\mathbf{V}''\mathbf{x}$ .