

**Materiały ćwiczeniowe  
do małego kursu chemii teoretycznej**

**Mechanika klasyczna**

Opracowanie:  
Piotr Petelenz, Barbara Pac

## WSTĘP

### Podstawowe definicje i równania

Stan mechaniczny układu  $n$  punktów materialnych (reprezentujących cząstki) w pewnej chwili  $t_0$  uważamy za znany, jeśli zadane są (w ustalonym przez nas układzie współrzędnych) wszystkie składowe wektora wodzącego (położenia)  $\mathbf{r}_i(t_0)$  i prędkości

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t_0) = \left( \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)_{t=t_0} \quad [1.W.1]$$

Więzy są to równania postaci:

$$\varphi(x_1, x_2, \dots, x_{3n}, t) = const \quad [1.W.2a]$$

$$\varphi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, t) = const \quad [1.W.2b]$$

wyrażające związki pomiędzy różnymi współrzędnymi, które ze względu na konstrukcję badanego układu muszą być spełnione w trakcie ruchu.

We współrzędnych uogólnionych  $q_i$  równania więzów spełnione są tożsamościowo. Znajomość tych współrzędnych wyznacza jednoznacznie stan mechaniczny układu. (W oparciu o wartości współrzędnych uogólnionych i równania więzów jesteśmy w stanie odtworzyć wartości współrzędnych kartezjańskich). Definiujemy też prędkości uogólnione  $\dot{q}_i$

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad [1.W.3]$$

Liczba stopni swobody jest to liczba współrzędnych uogólnionych niezbędnych do opisu układu. Dla ruchu w przestrzeni trójwymiarowej

$$f = 3n - r, \quad [1.W.4]$$

gdzie  $n$  jest liczbą cząstek, zaś  $r$  liczbą więzów.

Istotnymi pojęciami są również: energia kinetyczna

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} m_i \dot{x}_i^2 \quad [1.W.5a]$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad [1.W.5b]$$

i potencjalna  $V$ . Ta ostatnia zdefiniowana jest poprzez siły działające na cząstki,

$$\mathbf{F}_i = -\text{grad} V_i \quad [1.W.6]$$

Równania ruchu pozwalają w oparciu o znajomość stanu mechanicznego układu w chwili  $t_0$  przewidzieć jego stan mechaniczny w dowolnej chwili  $t$ . Konieczna jest do tego znajomość mas punktów materialnych (cząstek) i sił działających na cząstki.

W przypadku braku więzów, najprostsze w użyciu są równania ruchu Newtona

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}} \quad [1.W.7]$$

$$m_i \ddot{x}_i = F_x \quad m_i \ddot{y}_i = F_y \quad m_i \ddot{z}_i = F_z \quad [1.W.8a,b,c]$$

Są to równania różniczkowe drugiego rzędu względem czasu. Ich rozwiązanie pozwala wyznaczyć poszukiwaną zależność  $\mathbf{r}_i(t)$ , przy wykorzystaniu znajomości stanu mechanicznego układu w chwili  $t_0$  (warunków początkowych) dla określenia stałych całkowania.

W obecności więzów znacznie wygodniejsze w użyciu są równania ruchu Lagrange'a

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad i=1, \dots, f \quad [1.W.9]$$

gdyż ich ogólna postać jest identyczna w dowolnych współrzędnych uogólnionych. W powyższym wzorze

$$L(q_i, \dot{q}_i) = T - V \quad [1.W.10]$$

oznacza *funkcję Lagrange'a*. Funkcję tę potrafimy wyrazić przez prędkości i współrzędne uogólnione wiedząc, jak te ostatnie wyrażają się przez współrzędne kartezjańskie.

Znajomość funkcji Lagrange'a pozwala zdefiniować *pędy uogólnione*

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad i=1, \dots, f \quad [1.W.11]$$

a przy ich pomocy *funkcję Hamiltona*

$$H = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L \quad [1.W.12]$$

Ta ostatnia dla układów zachowawczych ma sens energii całkowitej

$$H=T+V. \quad [1.W.13]$$

W odróżnieniu od funkcji Lagrange'a, która jako zmienne niezależne ma współrzędne uogólnione i *prędkości* uogólnione, funkcja Hamiltona wyrażona być musi przez współrzędne uogólnione i *pędy* uogólnione. Zastosowanie w funkcji Hamiltona zmiennych lagranżowskich jest poważnym błędem i może prowadzić do nonsensownych wyników.

Podobnie jak w przypadku równań Lagrange'a, rozwiązanie *równań ruchu Hamiltona*

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad [1.W.14a]$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad i=1, \dots, f \quad [1.W.14b]$$

pozwała wyznaczyć stan mechaniczny układu w dowolnej chwili  $t$ . Wprawdzie (w przeciwieństwie do równań Newtona i Lagrange'a) równania te są pierwszego rzędu względem czasu, z przyczyn technicznych ich zastosowanie nie jest wygodnym sposobem rozwiązania tego zagadnienia. Natomiast z uwagi na symetrię występowania w nim współrzędnej uogólnionej  $q_i$  i pędu uogólnionego  $p_i$ , formalizm hamiltonowski jest często zwany *kanonicznym* i jest szczególnie przydatny do wyprowadzania ogólnych charakterystyk układu (jak np. *całki ruchu*, czyli wielkości w ruchu zachowywane) bez konieczności rozwiązywania równań ruchu.

W tym celu często stosowana jest zależność

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} \quad [1.W.15]$$

gdzie wielkość

$$\{F, H\} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right) \quad [1.W.16]$$

nosi nazwę *nawiasu Poissona*.

Dla opisu układów drgających, w szczególności cząsteczek, definiowane są tzw. *współrzędne normalne*. Są to takie współrzędne uogólnione, w których zarówno energia kinetyczna  $T$ , jak i energia potencjalna  $V$  wyrażają się jako sumy członów kwadratowych. Współrzędne normalne konstruowane są więc w taki sposób, aby z wyrażen na  $T$  i  $V$  wyeliminować iloczyny mieszane różnych współrzędnych (np.  $x_1 x_2$ ) i różnych prędkości (np.  $v_1 v_2$ ). W rezultacie, równanie ruchu dla danej współrzędnej normalnej (będącej kombinacją liniową kartezjańskich współrzędnych atomów) nie zawiera żadnych członów, które zależałyby od innych współrzędnych; w przybliżeniu harmonicznym, jego rozwiązanie opisuje ruch wszystkich (na ogół) atomów cząsteczki odbywający się w jednej fazie, z określoną częstością.

## PRZYKŁADY

### Zadanie 1

Dla cząsteczki wody znajdującej się w sytuacjach opisanych w punktach *a-c*:

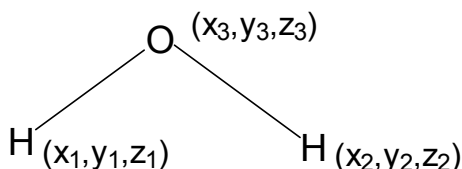
- I. określić liczbę więzów i zapisać ich równania,
- II. określić całkowitą liczbę stopni swobody oraz liczbę stopni swobody translacji, rotacji i oscylacji.

Sytuacje:

- a) cząsteczka wody porusza się swobodnie;
- b) cząsteczka wody jest zaadsorbowana fizycznie na płaskiej powierzchni katalizatora; tzn. wszystkie atomy mają stały kontakt z tą powierzchnią, ale mogą się po niej poruszać;
- c) cząsteczka wody jest zaadsorbowana trzema atomami na powierzchni katalizatora; atom tlenu jest zaadsorbowany chemicznie, a atomy wodoru – tylko fizycznie.

Ad. a)

Opisując położenie danego atomu określamy wartości trzech współrzędnych kartezjańskich  $(x_i, y_i, z_i)$ , a więc jeden wektor wodzący  $\vec{r}(x_i, y_i, z_i)$ , ( $i=1, 2, 3$ ). Cząsteczka wody zbudowana jest z trzech atomów; w trakcie jej ruchu zmieniają więc wartości 9 współrzędnych kartezjańskich (rys.1). Liczba tych współrzędnych jest w tym przypadku równocześnie liczbą stopni swobody cząsteczki; nie są bowiem narzucone żadne warunki (więzy), które ograniczałyby możliwości położenia atomów względem siebie (wzór [1.W.4]).



Rys.1

Ruch dowolnej cząsteczki możemy rozpatrywać jako złożenie ruchu translacyjnego (ruchu środka masy), rotacyjnego i oscylacyjnego.

Całkowita liczba stopni swobody cząsteczki wody jest równa 9; zarówno do opisu ruchu środka masy jak i do opisu ruchu rotacyjnego cząsteczki potrzebne są 3 współrzędne uogólnione. W takim razie opis ruchu oscylacyjnego będzie wymagał użycia 9-6 czyli 3 współrzędnych uogólnionych.

Zatem:

liczba stopni swobody cząsteczki wody:	9
liczba więzów:	0
liczba stopni swobody translacji:	3
liczba stopni swobody rotacji:	3
liczba stopni swobody oscylacji:	3

Zauważmy, że środek masy cząsteczki nie bierze udziału w ruchu rotacyjnym i oscylacyjnym. Zatem użycie do opisu ruchu translacyjnego współrzędnych środka masy pozwala na odseparowanie tego ruchu od ruchu rotacyjnego i oscylacyjnego.

Ad. b

Założmy, że powierzchnia katalizatora, na której została zaadsorbowana cząsteczka wody jest ustawiona prostopadle do osi  $z$  w kartezjańskim układzie współrzędnych. Z warunków zadania wynika, że w trakcie ruchu wartości współrzędnych  $z_1, z_2, z_3$  nie będą ulegały zmianie. Można zatem zapisać 3 równania więzów:

$$z_1 = z_2 = z_3 = \text{const} \quad [1.1.1]$$

Liczba stopni swobody w tym układzie będzie zatem wynosić  $9-3=6$  (w trakcie ruchu będą się zmieniały wartości współrzędnych  $x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3$ )

Cząsteczka może poruszać się tylko w płaszczyźnie, a zatem posiada dwa stopnie swobody translacji i jeden stopień swobody rotacji. W takim razie opis ruchu oscylacyjnego będzie wymagał teraz użycia 6-3 współrzędnych uogólnionych.

Podsumowując:

liczba stopni swobody cząsteczki wody:	6
liczba więzów:	3
liczba stopni swobody translacji:	2
liczba stopni swobody rotacji:	1
liczba stopni swobody oscylacji:	3

Ad. c

Założmy, jak poprzednio, że powierzchnia katalizatora, na której została zaadsorbowana cząsteczka wody jest ustawiona prostopadle do osi  $z$  w kartezjańskim układzie współrzędnych. Pozostają więc w mocy zapisane już poprzednio (wzór [1.1.1]) równania więzów. Dodatkowo jednak należy uwzględnić założenie, że atom tlenu został zaadsorbowany chemicznie, a więc nie może poruszać się po powierzchni katalizatora. W takim razie:

$$x_3 = \text{const}, y_3 = \text{const} \quad [1.1.2a,b]$$

Do opisu ruchu w układzie potrzebne są zatem współrzędne  $x_1, y_1, x_2, y_2$  a więc układ ma cztery stopnie swobody.

Chemiczna adsorpcja atomu tlenu wyklucza ruch translacyjny cząsteczki. Do opisu ruchu rotacyjnego wystarczy (jak w przypadku b) jedna współrzędna uogólniona. W takim razie opis ruchu oscylacyjnego będzie wymagał teraz użycia  $4-1=3$  współrzędnych uogólnionych.

Zatem:

liczba stopni swobody cząsteczki wody:	4
liczba więzów:	5
liczba stopni swobody translacji:	0
liczba stopni swobody rotacji:	1
liczba stopni swobody oscylacji:	3

## Zadanie 2

Określ liczbę równań Newtona, Lagrange'a i Hamiltona oraz liczbę równań więzów w opisanych poniżej sytuacjach.

### Sytuacja 1

W przestrzeni międzyplanetarnej porusza się grupa 13 cząsteczek wody. Opis dynamiki tego układu wymaga (wpisać liczby):

- ..... (wektorowych) równań Newtona i ..... równań więzów.
- ..... równań Lagrange'a,
- ..... równań Hamiltona.

### Sytuacja 2

Przypuśćmy, że wszystkie cząsteczki opisane w sytuacji 1 zostały zaadsorbowane fizycznie (w postaci warstwy monomolekularnej) na powierzchni kulistej planetoidy. Opis dynamiki układu wymaga teraz (wpisać liczby):

- ..... (wektorowych) równań Newtona i ..... równań więzów.
- ..... równań Lagrange'a,
- ..... równań Hamiltona.

### Sytuacja 1

Określmy na początek liczbę poszczególnych równań dla pojedynczej cząsteczki wody.

Opis położenia i ruchu dowolnego atomu wymaga użycia *jednego* wektora wodzącego, a zatem *jednego* wektorowego równania Newtona. Opis położenia i ruchu atomów w (trójatomowej) cząsteczce wody wymaga zatem użycia *trzech* wektorów wodzących, czyli także *trzech* wektorowych równań Newtona.

Liczba równań Lagrange'a jest równa liczbie stopni swobody układu (wzór [1.W.7]), a liczba równań Hamiltona (wzory [1.W.14a,b]) jest dwa razy większa. Liczba stopni swobody cząsteczki wody (określona w zadaniu 1) wynosi 9. W takim razie liczba równań Lagrange'a jest równa 9, a liczba równań Hamiltona – 18.

Opis dynamiki układu złożonego z 13 takich cząsteczek wymaga zatem użycia:

- $13 \cdot 3 = 39$**  (wektorowych) równań Newtona i **0** równań więzów.
- $13 \cdot 9 = 117$**  równań Lagrange'a,
- $13 \cdot 9 \cdot 2 = 234$**  równań Hamiltona.

### Sytuacja 2

Określmy, jak poprzednio, liczbę poszczególnych równań dla pojedynczej cząsteczki wody.

Cząsteczka ta została zaadsorbowana na powierzchni planetoidy, a więc na układ narzucone zostały więzy – dowolny atom może poruszać się po powierzchni planetoidy, ale nie może się od niej oderwać.

Do opisu ruchu dowolnego atomu potrzebujemy w dalszym ciągu *jednego* wektorowego równania Newtona ale równocześnie także *jednego* równania więzu. Opis ruchu jednej cząsteczki będzie wymagał użycia *trzech* wektorowych równań Newtona i *trzech* równań więzów.

Liczba stopni swobody cząsteczki wody zaadsorbowanej na powierzchni (określona w zadaniu 1) wynosi 6. Liczba równań Lagrange'a jest zatem również równa 6, a liczba równań Hamiltona – 12.

Opis dynamiki całego, składającego się z 13 cząsteczek układu wymaga teraz użycia:

- $13 \cdot 3 = 39$**  (wektorowych) równań Newtona i  **$13 \cdot 3 = 39$**  równań więzów.
- $13 \cdot 6 = 78$**  równań Lagrange'a,
- $13 \cdot 6 \cdot 2 = 156$**  równań Hamiltona.

### Zadanie 3

Cząsteczka wody ślizga się po powierzchni katalizatora w ten sposób, że atomy wodoru stale leżą na jego powierzchni, zaś płaszczyzna cząsteczki jest stale do tej powierzchni prostopadła. Traktując atomy jak punkty materialne o odpowiednich masach i zakładając, że cząsteczka jest sztywna:

- Wyznaczyć liczbę stopni swobody cząsteczki i zapisać równania więzów.
- Znaleźć odpowiednie współrzędne uogólnione i zapisać w nich funkcję Lagrange'a.
- Znaleźć równania Lagrange'a i rozwiązać je.
- Znaleźć funkcję Hamiltona i równania Hamiltona.

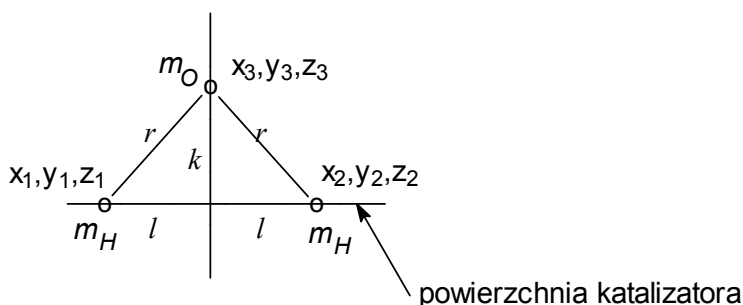
Ad. a)

Wygodnie jest (jak poprzednio, w zadaniu 1) ustawić powierzchnię katalizatora prostopadle do osi  $z$  (czyli przyjąć, że jest to płaszczyzna  $xy$ ). Skoro atomy wodoru mają stały kontakt z powierzchnią, to równania więzów narzucone na te atomy można zapisać jako:

$$z_1 = z_2 = \text{const} \quad [1.3.1a]$$

Z warunku, że płaszczyzna cząsteczki jest stale prostopadła do powierzchni katalizatora wynika, że odległość atomu tlenu od tej powierzchni jest stała (na rysunku 2 oznaczona jako  $k$ ). W takim razie stałą wartość ma również współrzędna  $z_3$ :

$$z_3 = \text{const} \quad [1.3.1b]$$



Rys.2

Dodatkowym warunkiem zadania jest założenie o sztywności cząsteczki, czyli o stałej odległości pomiędzy poszczególnymi atomami. Można je zapisać (porównaj rys.2) następująco:

$$\sqrt{(x_3 - x_2)^2 + (y_3 - y_2)^2 + (z_3 - z_2)^2} = r \quad [1.3.2a]$$

$$\sqrt{(x_3 - x_1)^2 + (y_3 - y_1)^2 + (z_3 - z_1)^2} = r \quad [1.3.2b]$$

oraz:

$$\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} = 2l \quad [1.3.2c]$$

Na układ narzuconych jest więc 6 więzów. W takim razie liczba współrzędnych uogólnionych wystarczających do opisu ruchu w tym układzie jest równa (wzór [1.W.3])  $9-6=3$ . Współrzędne te będą potrzebne do opisu ruchu translacyjnego i rotacyjnego, przy czym liczba stopni swobody translacji wynosi 2, a rotacji 1.

Ad. b)

Ruch środka masy cząsteczki często opisuje się wprowadzając *współrzędne środka masy*. Oznaczmy je jako  $x_s$ ,  $y_s$  i  $z_s$ . Wtedy:

$$x_s = \frac{\sum_{i=1}^n m_i x_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad y_s = \frac{\sum_{i=1}^n m_i y_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad z_s = \frac{\sum_{i=1}^n m_i z_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad [1.3.3 \text{ a,b,c}]$$

gdzie  $n$  jest liczbą atomów wchodzących w skład danej cząsteczki.

W naszym układzie:

$$x_s = \frac{m_H x_1 + m_H x_2 + m_O x_3}{2m_H + m_O} \quad [1.3.4]$$

przy czym wprowadzając

$$2m_H + m_O = M \quad [1.3.5]$$

i korzystając z wynikających z symetrii cząsteczki zależności pomiędzy współrzędnymi otrzymujemy

$$x_s = x_3 \quad [1.3.6]$$

i analogicznie dla pozostałych współrzędnych:

$$y_s = y_3 \quad [1.3.7]$$

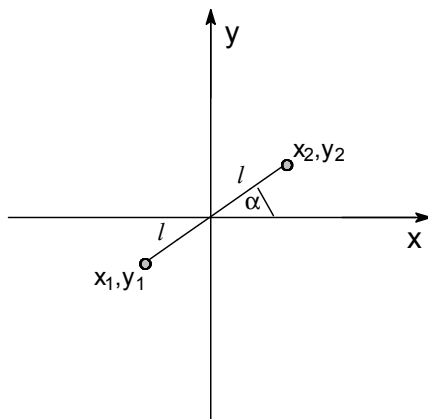
$$z_s = z_3 - \frac{2m_H}{M} k \quad [1.3.8]$$

Zauważmy, że w tym przypadku:

$$\dot{x}_s = \dot{x}_3, \quad \dot{y}_s = \dot{y}_3, \quad \dot{z}_s = \dot{z}_3 \quad [1.3.9]$$

W ruchu rotacyjnym cząsteczki odbywającym się w płaszczyźnie  $xy$  będą uczestniczyć tylko atomy wodoru. Masa zredukowana takiego, dwuatomowego układu wynosi:

$$\mu = \frac{m_H^2}{2m_H} = \frac{1}{2} m_H \quad [1.3.10]$$



Rys.3

W trakcie ruchu rotacyjnego będą zmieniały więc swoją wartość cztery współrzędne kartezjańskie  $(x_1, y_1, x_2, y_2)$ . Niemniej jednak łatwo zauważyć, że aby opisać ruch atomów wodoru w płaszczyźnie wystarczy znać tylko jedną zmienną- kąt  $\alpha$  (układ ma tylko jeden stopień swobody rotacji).

We współrzędnych kartezjańskich funkcja Lagrange'a dla zbudowanego z trzech atomów układu (na który nie działają żadne siły) ma postać:

$$L = \frac{1}{2} m_H (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{1}{2} m_H (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) + \frac{1}{2} m_O (\dot{x}_3^2 + \dot{y}_3^2 + \dot{z}_3^2) \quad [1.3.11]$$

W naszym przypadku współrzędne kartezjańskie  $z_1, z_2, z_3$  nie zmieniają swoich wartości. W takim razie  $\dot{z}_1 = \dot{z}_2 = \dot{z}_3 = 0$  a funkcja Lagrange'a ma postać:

$$L = \frac{1}{2} m_H (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) + \frac{1}{2} m_H (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2) + \frac{1}{2} m_O (\dot{x}_3^2 + \dot{y}_3^2) \quad [1.3.11a]$$

Naszym celem jest jednak zapisanie funkcji Lagrange'a przy użyciu współrzędnych uogólnionych  $(x_s, y_s, \alpha)$ , a nie współrzędnych kartezjańskich  $(x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3)$ . Relacje wiążące te współrzędne ze sobą są następujące:

$$x_3 = x_s$$

$$x_1 = x_s - l \cos \alpha$$

$$x_2 = x_s + l \cos \alpha$$

$$y_3 = y_s$$

$$y_1 = y_s - l \sin \alpha$$

$$y_2 = y_s + l \sin \alpha \quad [1.3.12a-f)]$$



Na marginesie warto zauważyć, że we współrzędnych uogólnionych więzy są spełnione tożsamościowo. Na przykład więź zapisany wcześniej wzorem [1.3.2c] ma we współrzędnych kartezjańskich postać:

$$\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} = 2l$$

We współrzędnych uogólnionych (wobec związków określonych wzorami [1.3.12a-f]) rzeczywiście otrzymujemy tożsamość:

$$\sqrt{[(x_s + l \cos \alpha) - (x_s - l \cos \alpha)]^2 + [(y_s + l \sin \alpha) - (y_s - l \sin \alpha)]^2} = \sqrt{4l^2 \cos^2 \alpha + 4l^2 \sin^2 \alpha} = 2l$$

Z postaci funkcji Lagrange'a (wzór [1.3.11a]) wynika, że potrzebne są nam związki pomiędzy "prędkościami kartezjańskimi" ( $\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{x}_3, \dot{y}_3$ ) i prędkościami uogólnionymi ( $\dot{x}_s, \dot{y}_s, \dot{\alpha}$ ).

Mamy zatem:

$$\dot{x}_3 = \dot{x}_s$$

$$\dot{x}_1 = \dot{x}_s + l \sin \alpha \cdot \dot{\alpha}$$

$$\dot{x}_2 = \dot{x}_s - l \sin \alpha \cdot \dot{\alpha}$$

$$\dot{y}_3 = \dot{y}_s$$

$$\dot{y}_1 = \dot{y}_s - l \cos \alpha \cdot \dot{\alpha}$$

$$\dot{y}_2 = \dot{y}_s + l \cos \alpha \cdot \dot{\alpha} \quad [1.3.13a-f]$$

W funkcji prędkości uogólnionych funkcja Lagrange'a (wzór [1.3.11]) przyjmie ostatecznie postać:

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}_s^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_s^2 + \frac{1}{2} \mu (2l)^2 \dot{\alpha}^2 = \frac{1}{2} M \dot{x}_s^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_s^2 + \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\alpha}^2 = \frac{1}{2} M \dot{x}_s^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_s^2 + \frac{1}{2} I \dot{\alpha}^2 \quad [1.3.14]$$

gdzie  $r=2l$  jest odległością pomiędzy atomami wodoru, a  $I = \mu r^2$  jest momentem bezwładności układu rotującego (w tym przypadku dwóch atomów wodoru).

Ad. c)

Równania Lagrange'a (wzór [1.W.9]) zapiszemy jako:

$$\ddot{x}_s = 0 \quad [1.3.15]$$

$$\ddot{y}_s = 0 \quad [1.3.16]$$

$$\ddot{\alpha} = 0 \quad [1.3.17]$$

Stąd:

$$\dot{x}_s = c_1 \quad [1.3.15a]$$

$$\dot{y}_s = c_2 \quad [1.3.16a]$$

$$\dot{\alpha} = c_3 \quad [1.3.17a]$$

$$x_s = c_1 t + c_1' \quad [1.3.15b]$$

$$y_s = c_2 t + c_2' \quad [1.3.15b]$$

$$\alpha = c_3 t + c_3' \quad [1.3.15c]$$

Ad. d)

W odróżnieniu od funkcji Lagrange'a, która jako zmienne niezależne ma współrzędne uogólnione i prędkości uogólnione, funkcja Hamiltona wyrażona być musi przez współrzędne uogólnione i pędy uogólnione.

Pędy uogólnione zdefiniowane wzorem [1.W.11] można łatwo określić znając funkcję Lagrange'a (w naszym przypadku daną wzorem [1.3.14]).

$$p_{x_s} = M\dot{x}_s$$

$$p_{y_s} = M\dot{y}_s$$

$$p_\alpha = I\dot{\alpha}$$

[1.3.18a,b,c]

Zależności te pozwalają zapisać funkcję Hamiltona ([1.W.11], [1.W.12]) jako:

$$H = \frac{1}{2M} p_{x_s}^2 + \frac{1}{2M} p_{y_s}^2 + \frac{1}{2I} p_\alpha^2 \quad [1.3.19]$$

Wobec następujących wartości pochodnych cząstkowych:

$$\frac{\partial H}{\partial p_{x_s}} = \frac{p_{x_s}}{M} \quad \frac{\partial H}{\partial p_{y_s}} = \frac{p_{y_s}}{M} \quad \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} = \frac{p_\alpha}{I} \quad [1.3.20a,b,c]$$

$$\frac{\partial H}{\partial x_s} = 0 \quad \frac{\partial H}{\partial y_s} = 0 \quad \frac{\partial H}{\partial \alpha} = 0 \quad [1.3.21a,b,c]$$

równania Hamiltona ([1.W.14a,b]) przyjmują postać:

$$\frac{p_{x_s}}{M} = \dot{x}_s \quad \frac{p_{y_s}}{M} = \dot{y}_s \quad \frac{p_\alpha}{I} = \dot{\alpha} \quad [1.3.22a,b,c]$$

$$-\dot{p}_{x_s} = 0 \quad -\dot{p}_{y_s} = 0 \quad -\dot{p}_\alpha = 0 \quad [1.3.23a,b,c]$$

#### Zadanie 4

Poniżej opisano cztery sytuacje (I-IV) determinujące możliwość ruchu znajdującej się w nich cząsteczki HCl.

- I. Cząsteczka chlorowodoru jest zaadsorbowana fizycznie wzdłuż dna jednej z dolin falistej powierzchni katalizatora; dolina jest na tyle wąska, że w trakcie ruchu oś cząsteczki stale pokrywa się z osią doliny a oba atomy mają stały kontakt z powierzchnią. Dodatkowo należy założyć, że cząsteczka jest sztywna.
- II. Cząsteczka znajduje się w warunkach opisanych w punkcie I, ale nie obowiązuje założenie o sztywności cząsteczki.
- III. Cząsteczka chlorowodoru jest zaadsorbowana fizycznie na płaskiej powierzchni katalizatora; oba atomy mają stały kontakt z tą powierzchnią (ale mogą się po niej poruszać). Dodatkowo należy założyć, że cząsteczka jest sztywna.
- IV. Cząsteczka chlorowodoru porusza się swobodnie.

Traktując atomy wodoru i chloru jak punkty materialne o odpowiednich masach, dla cząsteczki chlorowodoru znajdującej się w warunkach opisanych w punktach I-IV określić każdorazowo:

- a) liczbę więzów i zapisać ich równania;
- b) całkowitą liczbę stopni swobody oraz liczbę stopni swobody translacji, rotacji i oscylacji;
- c) liczbę i rodzaj współrzędnych uogólnionych koniecznych do opisu ruchu cząsteczki;
- d) postać funkcji Lagrange'a we współrzędnych kartezjańskich i współrzędnych uogólnionych;
- e) rozwiązania równań Lagrange'a.

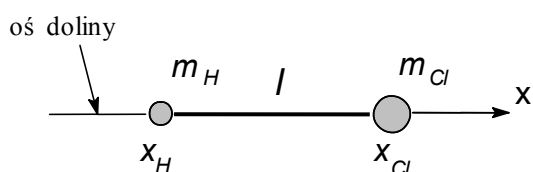
Ad. I

Położenie dowolnego punktu (atomu) w kartezjańskim układzie współrzędnych określamy podając wartości trzech współrzędnych kartezjańskich  $(x, y, z)$ . Wartości tych współrzędnych mogą ulegać zmianie w trakcie ruchu cząsteczki.

Do opisu ruchu (dwuatomowej) cząsteczki HCl można zatem użyć 6 współrzędnych kartezjańskich  $(x_{Cl}, y_{Cl}, z_{Cl}, x_H, y_H, z_H)$ . W przypadku, kiedy na układ narzucone są więzy, liczba ta może okazać się mniejsza.

Z warunków zadania wynika, że cząsteczka chlorowodoru nie może poruszać się w dowolny sposób. Została ona bowiem zaadsorbowana w wąskiej dolinie katalizatora i może poruszać się wyłącznie wzdłuż niej. Dodatkowo należy założyć, że w trakcie tego ruchu nie zmieniają się odległości pomiędzy jądrami atomów chloru i wodoru (cząsteczka jest sztywna).

Jeżeli przyjmiemy, że oś doliny pokrywa się z osią  $x$  kartezjańskiego układu współrzędnych:



Rys. 4

To w trakcie ruchu zmieniają się wyłącznie wartości współrzędnych  $x_{Cl}$  i  $x_H$ . Zatem można zapisać następujące równania więzów:

$$z_{Cl} = const \quad z_H = const \quad [1.4.1a,b]$$

$$y_{Cl} = const \quad y_H = const \quad [1.4.2a,b]$$

Założenie o sztywności cząsteczki można zapisać w postaci:

$$\sqrt{(x_{Cl} - x_H)^2} = l = const \quad [1.4.3]$$

Na układ zostało więc narzuconych 5 więzów. W takim razie do opisu ruchu w tym układzie potrzeba (wzór [1.W.4])  $6-5=1$  współrzędnych uogólnionych. Oznacza to, że układ posiada jeden stopień swobody.

Ogólnie rzecz biorąc, ruch dowolnej cząsteczki możemy rozpatrywać jako złożenie ruchu translacyjnego, rotacyjnego i oscylacyjnego. Nasza cząsteczka w opisanych warunkach może się jednak poruszać tylko ruchem translacyjnym i tylko w jednym kierunku (przyjętym jako kierunek  $x$ );

W takim razie:

liczba stopni swobody translacji:	1
liczba stopni swobody rotacji:	0
liczba stopni swobody oscylacji:	0
liczba stopni swobody:	1

Jak wiemy (zadanie 3) ruch translacyjny dowolnej cząsteczki można<sup>1</sup> opisać przy użyciu tzw. *współrzędnych środka masy*. Są one zdefiniowane wzorami [1.3.3a,b,c].

W naszym układzie:

$$x_s = \frac{m_H x_H + m_{Cl} x_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \quad [1.4.4]$$

Przyjmując (rysunek 4):

$$x_{Cl} - x_H = l$$

oraz

$$m_H + m_{Cl} = M$$

i korzystając z wzoru [1.4.4] można w następujący sposób wyrazić współrzędne kartezjańskie przez współrzędną środka masy:

$$x_H = x_s - \frac{m_{Cl}}{m_{Cl} + m_H} l = x_s - \frac{m_{Cl}}{M} l \quad [1.4.5a]$$

$$x_{Cl} = x_s + \frac{m_H}{m_{Cl} + m_H} l = x_s + \frac{m_H}{M} l \quad [1.4.5b]$$

Pochodne współrzędnych  $x_H$  i  $x_{Cl}$  względem czasu są więc równe:

$$\dot{x}_H = \dot{x}_s \quad [1.4.6a]$$

$$\dot{x}_{Cl} = \dot{x}_s \quad [1.4.6b]$$

Funkcja Lagrange'a we współrzędnych kartezjańskich ma więc postać:

$$L = \frac{1}{2} m_H \dot{x}_H^2 + \frac{1}{2} m_{Cl} \dot{x}_{Cl}^2 \quad [1.4.7]$$

a we współrzędnych uogólnionych zapiszemy ją jako:

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}_s^2 \quad [1.4.8]$$

Obliczenie odpowiednich pochodnych funkcji Lagrange'a pozwala na określenie postaci równania Lagrange'a:

$$\ddot{x}_s = 0 \quad [1.4.9]$$

którego rozwiązania są następujące:

$$\dot{x}_s = c_1 \quad [1.4.10]$$

$$x_s = c_1 t + c_2 \quad [1.4.11]$$

Cząsteczka porusza się zatem ruchem jednostajnym (ze stałą prędkością  $c_1$ ) lub pozostaje w spoczynku (jeśli  $c_1=0$ ).

---

<sup>1</sup> W tym przypadku wprowadzanie współrzędnych środka masy nie jest elementem koniecznym, ani nawet ułatwiającym rozwiązanie zadania. Równie dobrze można byłoby posłużyć się współrzędną  $x_H$  lub współrzędną  $x_{Cl}$ .

## Ad. II

Sytuacja od tej, rozważonej w punkcie I, różni się brakiem założenia o sztywności cząsteczki. Pozostają więc aktualne równania więzów [1.4.1a,b] i [1.4.2a,b], ale nie obowiązuje już równanie [1.4.3].

Układ posiada więc  $6-4=2$  stopnie swobody, czyli do opisu ruchu będą potrzebne dwie współrzędne uogólnione.

Nasza cząsteczka może (jak poprzednio) poruszać się tylko w jednym kierunku (przyjętym jako oś  $x$ ), ale oprócz ruchu translacyjnego należy uwzględnić także ruch oscylacyjny.

W takim razie:

liczba stopni swobody translacji:	1
liczba stopni swobody rotacji:	0
liczba stopni swobody oscylacji:	1
	<hr/>
liczba stopni swobody:	2

Ruch środka masy opiszemy, jak poprzednio, wprowadzając współrzędną środka masy  $x_s$ , a ruch oscylacyjny cząsteczki wprowadzając współrzędną  $\zeta$  opisującą zmianę równowagowej odległości pomiędzy atomami  $l$ . Współrzędna  $\zeta$  jest zdefiniowana tak, aby spełniona była zależność:

$$\sqrt{(x_{Cl} - x_H)^2} - l = \zeta \quad [1.4.12]$$

Funkcja Lagrange'a we współrzędnych kartezjańskich ma postać:

$$L = \frac{1}{2} m_H \dot{x}_H^2 + \frac{1}{2} m_{Cl} \dot{x}_{Cl}^2 - \frac{1}{2} k (\sqrt{(x_{Cl} - x_H)^2} - l)^2 \quad [1.4.13]$$

Matematyczne przekształcenia prowadzące do otrzymania funkcji Lagrange'a we współrzędnych uogólnionych ułatwi wprowadzenie tzw. *współrzędnej względnej  $x$* :

$$x = x_{Cl} - x_H \quad [1.4.14]$$

Funkcja Lagrange'a we współrzędnych uogólnionych ( $L(x_s, \dot{x}_s, \zeta, \dot{\zeta})$ ) przybierze ostatecznie postać:

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}_s^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\zeta}^2 - \frac{1}{2} k \zeta^2 \quad [1.4.15]$$

gdzie  $\mu$  jest *masą zredukowaną* układu zdefiniowaną wzorem:

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \quad [1.4.16]$$

Obliczenie odpowiednich pochodnych funkcji Lagrange'a pozwala na określenie postaci równań Lagrange'a jako:

$$\ddot{x}_s = 0 \quad [1.4.17]$$

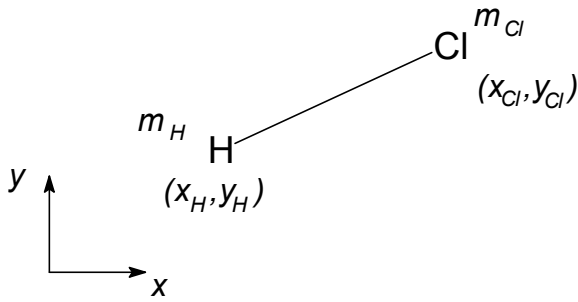
$$\mu \ddot{\zeta} + k \zeta = 0 \quad [1.4.18]$$

Rozwiązania pierwszego z równań zostały określone wyżej; równanie drugie jest równaniem oscylatora harmonicznego.

## Ad. III

(Sztwna) cząsteczka chlorowodoru została zaadsorbowana na płaskiej powierzchni katalizatora. Skoro oba atomy mają stały kontakt z powierzchnią wszelki ruch cząsteczki może odbywać się tylko w płaszczyźnie katalizatora.

Przyjmijmy, że płaszczyzną katalizatora jest jedna płaszczyzna  $xy$  kartezjańskiego układu współrzędnych.



Rys. 5

W trakcie ruchu cząsteczki w tej płaszczyźnie zmieniają się wartości współrzędnych  $x_{Cl}$ ,  $y_{Cl}$ ,  $x_H$ ,  $y_H$ . Spośród więzów [1.4.1a,b], [1.4.2a,b] i [1.4.3] w mocy pozostają zatem równania [1.4.1a,b]:

$$z_{Cl} = const \quad z_H = const$$

a założenie o sztywności cząsteczki można tym razem zapisać w postaci:

$$\sqrt{(x_{Cl} - x_H)^2 + (y_{Cl} - y_H)^2} = l = const \quad [1.4.19]$$

Na układ zostały więc narzucone 3 więzy. W takim razie opis ruchu w układzie wymaga użycia  $6-3=3$  współrzędnych uogólnionych, czyli układ posiada trzy stopnie swobody.

Cząsteczka może się poruszać ruchem translacyjnym i rotacyjnym.

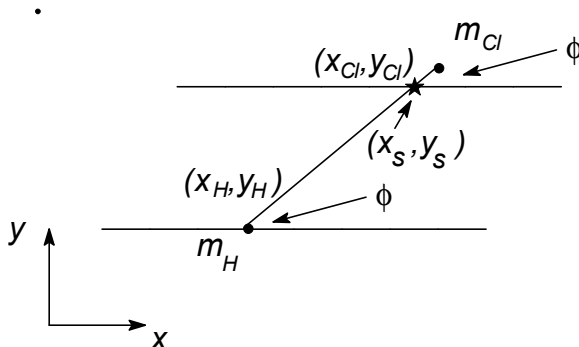
W takim razie:

liczba stopni swobody translacji:	2
liczba stopni swobody rotacji:	1
liczba stopni swobody oscylacji:	0
	3
liczba stopni swobody:	3

Ruch środka masy cząsteczki będzie odbywał się w płaszczyźnie. Zatem obok współrzędnej  $x_s$  zdefiniowanej równaniem [1.4.5] będzie potrzebna także współrzędna  $y_s$ :

$$y_s = \frac{m_H y_H + m_{Cl} y_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{m_H y_H + m_{Cl} y_{Cl}}{M} \quad [1.4.20]$$

W płaszczyźnie  $xy$  odbywa się także ruch rotacyjny cząsteczki. Cząsteczka rotuje wokół osi prostopadłej do płaszczyzny katalizatora i przechodzącej przez środek masy cząsteczki. Ruch ten powoduje zmianę wartości czterech współrzędnych kartezjańskich  $x_{Cl}$ ,  $y_{Cl}$ ,  $x_H$ ,  $y_H$ , ale tylko jednej współrzędnej uogólnionej- kąta  $\varphi$ , który można zdefiniować jako kąt, który tworzy oś cząsteczki z osią  $x$  układu współrzędnych.



Rys.6

Wprowadzając dla ułatwienia obliczeń *współrzędne względne*:

$$x = x_{Cl} - x_H \quad y = y_{Cl} - y_H \quad [1.4.21]$$

i wykorzystując więz [1.4.19] można zapisać:

$$x = l \cos \varphi \quad y = l \sin \varphi \quad [1.4.22a,b]$$

Funkcję Lagrange'a można zatem zapisać we współrzędnych kartezjańskich  $x_{Cl}, y_{Cl}, x_H, y_H$  jako:

$$L = \frac{1}{2} m_H (\dot{x}_H^2 + \dot{y}_H^2) + \frac{1}{2} m_{Cl} (\dot{x}_{Cl}^2 + \dot{y}_{Cl}^2) \quad [1.4.23]$$

a we współrzędnych środka masy  $x_s, y_s$  i współrzędnych względnych  $x, y$  jako:

$$L = \frac{1}{2} M (\dot{x}_s^2 + \dot{y}_s^2) + \frac{1}{2} \mu (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) \quad [1.4.24]$$

Aby ostatecznie otrzymać zapis funkcji Lagrange'a we współrzędnych uogólnionych konieczne jest obliczenie  $\dot{x}$  i  $\dot{y}$ . Na podstawie wzorów [1.4.22a,b] otrzymujemy:

$$\dot{y} = l \cos \varphi \cdot \dot{\varphi} \quad \dot{x} = -l \sin \varphi \cdot \dot{\varphi} \quad [1.4.25a,b]$$

i w konsekwencji:

$$L = \frac{1}{2} M (\dot{x}_s^2 + \dot{y}_s^2) + \frac{1}{2} \mu l^2 \dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2} M (\dot{x}_s^2 + \dot{y}_s^2) + \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2 \quad [1.4.26]$$

gdzie  $I = \mu l^2$  jest momentem bezwładności układu rotującego.

Równania ruchu mają zatem (analogiczną do otrzymanej wcześniej- wzór [1.4.10]) postać:

$$\ddot{x}_s = 0 \quad [1.4.27]$$

$$\ddot{y}_s = 0 \quad [1.4.28]$$

$$\ddot{\varphi} = 0 \quad [1.4.29]$$

#### Ad. IV

Cząsteczka chlorowodoru porusza się swobodnie, a więc na układ nie zostały narzucone żadne więzy. Ruch w układzie można zatem opisać przy użyciu 6 współrzędnych kartezjańskich lub 6 współrzędnych uogólnionych.

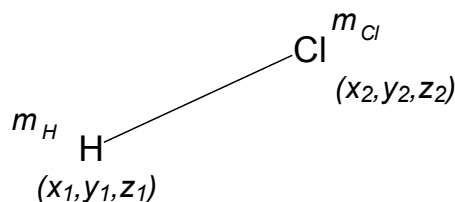
Podział liczby stopni swobody pomiędzy poszczególne rodzaje ruchów przedstawia się następująco:

liczba stopni swobody translacji:	3
liczba stopni swobody rotacji:	2
liczba stopni swobody oscylacji:	1
	6
liczba stopni swobody:	6

Do opisu ruchu translacyjnego cząsteczki będą zatem potrzebne trzy współrzędne uogólnione (współrzędne środka masy  $x_s, y_s, z_s$ ), do opisu ruchu rotacyjnego dwie współrzędne uogólnione (kąty  $\vartheta$  i  $\varphi$  zdefiniowane we współrzędnych sferycznych) a ruchu oscylacyjnego – jedna współrzędna (współrzędna  $\zeta$  opisująca zmianę równowagowej odległości pomiędzy atomami  $l$ ).

Funkcja Lagrange'a we współrzędnych kartezjańskich ma postać:

$$L = \frac{1}{2} m_H (\dot{x}_H^2 + \dot{y}_H^2 + \dot{z}_H^2) + \frac{1}{2} m_{Cl} (\dot{x}_{Cl}^2 + \dot{y}_{Cl}^2 + \dot{z}_{Cl}^2) - \frac{1}{2} k [\sqrt{(x_{Cl} - x_H)^2 + (y_{Cl} - y_H)^2 + (z_{Cl} - z_H)^2} - l]^2 \quad [1.4.30]$$



Rys. 7

Współrzędne środka masy  $x_s$  i  $y_s$  zostały już zdefiniowane poprzednio (wzory [1.4.4] i [1.4.20]); współrzędna  $z_s$  ma postać analogiczną.

Wprowadzenie współrzędnych rotacyjnych (kątown  $\vartheta, \varphi$ ) wygodnie jest poprzedzić, jak przedtem, wprowadzeniem współrzędnych względnych  $x, y, z$ .

Związki pomiędzy współrzędnymi względnymi i współrzędnymi rotacyjnymi są następujące:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \alpha \cos \beta \\y &= r \sin \alpha \sin \beta \\z &= r \cos \vartheta\end{aligned}\quad [1.4.31a,b,c]$$

gdzie

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad [1.4.32]$$

W konsekwencji, funkcja Lagrange'a we współrzędnych uogólnionych ma postać:

$$L = \frac{M}{2}(\dot{x}_s^2 + \dot{y}_s^2 + \dot{z}_s^2) + \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \cdot \dot{\varphi}^2) - \frac{1}{2}k\zeta^2 \quad [1.4.33]$$

Przyjmując

$$r = l + \zeta \quad [1.4.34]$$

a co za tym idzie

$$\dot{r} = \dot{\zeta} \quad [1.4.35]$$

otrzymujemy:

$$L = \frac{M}{2}(\dot{x}_s^2 + \dot{y}_s^2 + \dot{z}_s^2) + \frac{\mu}{2}(\dot{\zeta}^2 + (l + \zeta)^2 \dot{\vartheta}^2 + (l + \zeta)^2 \sin^2 \vartheta \cdot \dot{\varphi}^2) - \frac{1}{2}k\zeta^2 \quad [1.4.36]$$

Funkcja Lagrange'a jest sumą składników zależnych od jednej lub więcej współrzędnych uogólnionych. Występują tu składniki zależne tylko od współrzędnych środka masy ( $\frac{M}{2}\dot{x}_s^2, \frac{M}{2}\dot{y}_s^2, \frac{M}{2}\dot{z}_s^2$ ), tylko od współrzędnej oscylacyjnej ( $\frac{\mu}{2}\dot{\zeta}^2, \frac{1}{2}k\zeta^2$ ) lub tylko od współrzędnych rotacyjnych ( $\frac{\mu}{2}l^2\dot{\vartheta}^2, \frac{\mu}{2}l^2\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2$ ) ale występują także składniki zależne równocześnie od współrzędnej oscylacyjnej i współrzędnych rotacyjnych. Jest to konsekwencją sprzężenia obu rodzajów ruchu.

Ponieważ  $l \gg \zeta$  można w przybliżeniu założyć, że:

$$l + \zeta \cong l \quad [1.4.37]$$

Założenie to jest równoznaczne z zaniedbaniem sprzężenia pomiędzy ruchem oscylacyjnym i rotacyjnym. Wtedy:

$$L = \frac{M}{2}(\dot{x}_s^2 + \dot{y}_s^2 + \dot{z}_s^2) + \frac{\mu}{2}(\dot{\zeta}^2 + l^2\dot{\vartheta}^2 + l^2\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2) - \frac{1}{2}k\zeta^2 \quad [1.4.38]$$

a równania Lagrange'a mają postać:

$$\ddot{x}_s = 0 \quad [1.4.39]$$

$$\ddot{y}_s = 0 \quad [1.4.40]$$

$$\ddot{z}_s = 0 \quad [1.4.41]$$

$$\mu\ddot{\zeta} + k\zeta = 0 \quad [1.4.42]$$

$$\ddot{\vartheta}^2 - \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot \dot{\varphi}^2 = 0 \quad [1.4.43]$$

$$\frac{d}{dt}(\sin^2 \vartheta \cdot \dot{\varphi}) = 0 \quad [1.4.44]$$

Dwa ostatnie równania są równaniami ruchu rotatora sztywnego<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Szczegółowe wyprowadzenie i rozwiązanie równań ruchu dla rotatora sztywnego można znaleźć w "Elementach chemii teoretycznej" K.Gumińskiego i P.Petelenza (część 1, rozdział 1.15).



Zadania do samodzielnego rozwiązania.

### Zadanie 1

Dla układów znajdujących się w sytuacjach opisanych w punktach I-V:

- określić liczbę więzów i zapisać ich równania,
- określić liczbę stopni swobody translacji, rotacji i oscylacji.

Sytuacja I: 60 atomów węgla porusza się swobodnie w przestrzeni międzygwiazdnej.

Sytuacja II: 60 atomów węgla zostało zaadsorbowanych fizycznie na powierzchni meteorytu.

Sytuacja III: 60 atomów węgla zostało zaadsorbowanych chemicznie na powierzchni meteorytu.

Sytuacja IV: Atomy węgla opisane w sytuacji I utworzyły 6 liniowych rodników C...C, które nadal poruszają się swobodnie.

Sytuacja V: Atomy węgla opisane w punkcie I utworzyły cząsteczkę C<sub>60</sub>. Cząsteczka porusza się swobodnie.

### Zadanie 2

Cząsteczka C<sub>60</sub> porusza się w przestrzeni międzygwiazdnej, z daleka od wszelkich ciał niebieskich. Zakładamy, że żadne jej stopnie swobody nie są zamrożone.

- Ile stopni swobody posiada taka cząsteczka?
- Ile stopni swobody posiadałby jeden mol takich cząsteczek?
- Ilu równań a) Lagrange'a, b) Hamiltona, potrzeba do opisu ruchu 1 mola takich cząsteczek C<sub>60</sub>?
- Ilu równań a) Lagrange'a, b) Hamiltona, trzeba by użyć do opisu ruchu 1 mola cząsteczek C<sub>60</sub>, gdyby skondensowały one, tworząc jeden kryształ? (Przy poprzednich założeniach).
- Ile stopni swobody miałaby pojedyncza cząsteczka, gdyby była całkowicie sztywna ("zamrożone oscylacje")?

### Zadanie 3

Jon NO<sup>+</sup> jest zaadsorbowany w ten sposób, że jego oś wiązania jest równoległa do płaskiej powierzchni katalizatora. Jon porusza się w jednorodnym polu elektrycznym, skierowanym równoległe do tej powierzchni (umownie, wzdłuż osi  $x$  układu współrzędnych). Energia jego oddziaływania z polem dana jest wzorem  $V=eEx$ , gdzie  $e$  oznacza ładunek elementarny,  $E$  - wartość natężenia pola. Zakładamy, że jon jest sztywny (pominięcie oscylacji), a jego ładunek skoncentrowany jest w środku masy.

- Zapisać równania ruchu Newtona i równania więzów we współrzędnych kartezyjskich.
- Znaleźć odpowiednie współrzędne uogólnione i zapisać w nich funkcję Lagrange'a.
- Znaleźć równania ruchu Lagrange'a we współrzędnych uogólnionych.
- Znaleźć odpowiednie pędy uogólnione, zapisać funkcję Hamiltona, znaleźć równania ruchu Hamiltona.
- Rozwiązać równania ruchu.

### Zadanie 4

Cząsteczka CO<sub>2</sub> znajdująca się w wiązce molekularnej została wyrzucona z dyszy ukośnie w górę w ten sposób, że wektor  $\vec{v}_0$  prędkości jej środka masy tworzy kąt  $\alpha$  z kierunkiem ziemskiego pola grawitacyjnego i znajduje się w płaszczyźnie, w której cząsteczka rotuje wokół środka masy. Traktując cząsteczkę jako rotator sztywny:

- zapisać funkcję Lagrange'a i równania więzów we współrzędnych kartezyjskich;
- zapisać funkcję Lagrange'a w odpowiednich współrzędnych uogólnionych i znaleźć równania ruchu Lagrange'a.
- zapisać funkcję Hamiltona i równania ruchu Hamiltona.
- rozwiązać równania ruchu przy odpowiednich warunkach początkowych.

### Zadanie 5

Na powierzchni kryształu chlorku sodu zaadsorbowany jest proton w ten sposób, że znajduje się on stale na prostej prostopadłej do powierzchni kryształu i przechodzącej przez jeden z atomów chloru. Drgania protonu odbywają się wzdłuż tej prostej. Zakładając, że stała siłowa dla tych drgań wynosi  $\kappa$ ,

- napisać równania więzów we współrzędnych kartezjańskich,
- znaleźć odpowiednie współrzędne uogólnione i zapisać w nich funkcję Lagrange'a,
- znaleźć równania ruchu Lagrange'a,
- rozwiązać je,
- znaleźć funkcję Hamiltona i równania ruchu Hamiltona.

### Zadanie 6

Po płaskiej powierzchni katalizatora, umieszczonej pod kątem  $\alpha$  w stosunku do kierunku pola grawitacyjnego, ślizga się atom helu. Traktując atom helu jak punkt materialny o masie  $m$ :

- zapisać równanie/a więzów,
- zapisać funkcję Lagrange'a we współrzędnych kartezjańskich,
- uwzględnić równanie/a więzów i ponownie zapisać funkcję Lagrange'a,
- znaleźć równanie/a ruchu Lagrange'a.
- znaleźć funkcję Hamiltona i równania Hamiltona.

### Zadanie 7

Falista powierzchni katalizatora została umieszczona ukośnie w stosunku do kierunku ziemskiego pola grawitacyjnego w ten sposób, że oś każdej z dolin katalizatora tworzy kąt  $\alpha$  z kierunkiem tego pola.

Wzdłuż dna jednej z takich dolin została zaadsorbowana fizycznie cząsteczka tlenu; dolina jest na tyle wąska, że w trakcie ruchu oś cząsteczki stale pokrywa się z osią doliny, a oba atomy mają stały kontakt z powierzchnią.

- napisać równania więzów we współrzędnych kartezjańskich,
- znaleźć odpowiednie współrzędne uogólnione i zapisać w nich funkcję Lagrange'a,
- znaleźć równania ruchu Lagrange'a,
- rozwiązać je,
- znaleźć funkcję Hamiltona i równania ruchu Hamiltona.