

П. Г. МАСЛОВ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОБРАТНЫХ МАТРИЦ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ
ЭНЕРГИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
(МЕТОД ОПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ)

(Представлено академиком А. Н. Терениным 17 VI 1949)

1. Теория колебательных спектров, исходя из данных исследований комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров, позволяет находить коэффициенты в выражении для потенциальной энергии молекулы, которые определяются свойствами ее электронной оболочки и, таким образом, дают последней важную характеристику. Поэтому неудивительно, что в теории колебательных спектров нахождение коэффициентов потенциальной энергии занимает одно из центральных мест.

Ограничиваясь основными колебаниями ядер молекул, которые приближенно можно считать гармоническими, потенциальную энергию многоатомной системы нетрудно представить как квадратичную функцию обобщенных координат x_i , т. е.

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n k_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

где k_{ij} — динамические коэффициенты, образующие „прямую“ матрицу

$$U = \| k_{ij} \| \quad (2)$$

потенциальной энергии (1). Именно динамические коэффициенты k_{ij} являются центром внимания во всех исследованиях, посвященных определению механических параметров молекулы.

Однако они неинвариантны к преобразованию координат⁽¹⁾, о чем свидетельствует схема 1, где изображено влияние преобразования координат как на силовую постоянную k_q связи С—Н, так и на соответствующий k_q коэффициент влияния k_q^* . Численные значения для k_q заимствованы из работы Б. И. Степанова⁽²⁾.

Влияние преобразований координат на величины динамических постоянных k_{ij} сравнительно велико, но устранить его нельзя. Вместе с тем применение различных координатных систем для описания молекул диктуется причинами принципиального характера, связанными с выбором нулевого приближения. Вследствие этого ценность динамических коэффициентов снижается в значительной степени.

Однако потенциальную энергию молекулы (1) можно задать и как функцию обобщенных сил Q_i в виде

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n k_{ij} Q_i Q_j \quad (1')$$

с обратной матрицей потенциальной энергии

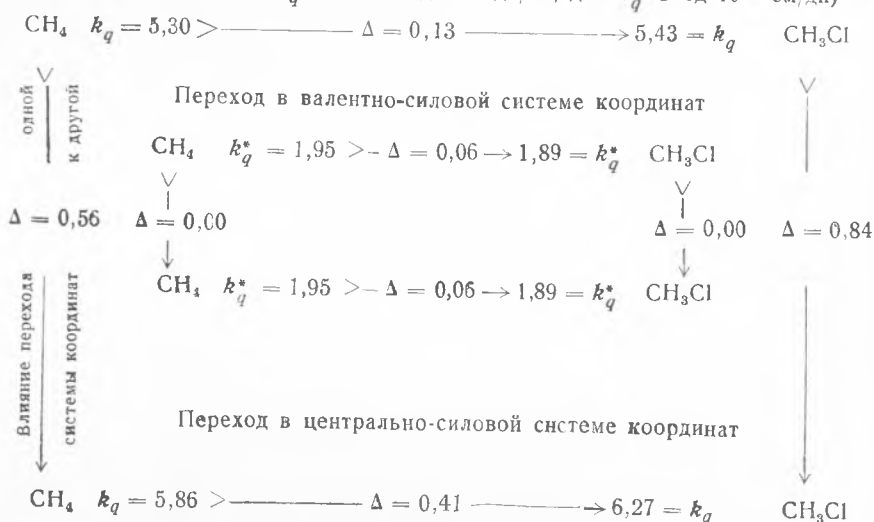
$$G = \| k_{ij}^* \|, \quad (2')$$

удовлетворяющей условию

$$\bullet \quad UG = 1. \quad (3)$$

Схема 1

Влияние преобразования координат на величины постоянных k_q и k_q^* (численные данные для k_q взяты в ед. $\cdot 10^5$ дн/см, для k_q^* в ед. $\cdot 10^{-6}$ см/дн)



В противоположность динамическим постоянным k_{ij} , коэффициенты k_{ij}^* , отвечающие неизменным при преобразованиях координат, как оказалось⁽¹⁾, инвариантны к преобразованиям координат, что видно из той же схемы 1.

Интересно, что в случае галогенидов HJ, HBr, HCl, HF и галоидометанов коэффициенты влияния типа k_x^* как функции поляризуемости: $k_x^* = f(\alpha)$, сродства E атомов галоидов к электрону: $k_x^* = f_1(E)$, равновесной длины связи: $k_x^* = f_2(x_0)$ весьма хорошо следуют линейному закону, между тем как „силовые“ постоянные k_x имеют более сложный характер зависимости от тех же параметров.

Итак, имеет смысл разработать методы определения коэффициентов k_{ij}^* . Назовем их коэффициентами влияния.

2. Пусть известна „прямая“ матрица потенциальной энергии

$$U = \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} & \dots & k_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} & k_{n2} & k_{n3} & \dots & k_{nn} \end{vmatrix} \quad (4)$$

ранга n , которая, как известно, вещественна и симметрична. Для определения некоторого элемента k_{ii}^* обратной матрицы G , соответствующего динамической постоянной k_{ii} матрицы (4), необходимо алгебраическое дополнение

$$A_{ii} = (-1)^{i+i} \Delta_{ii}, \quad (5)$$

где Δ_{ii} — минор, соответствующий динамическому коэффициенту k_{ii} , разделить на определитель матрицы (4). Таким образом, обратную матрицу потенциальной энергии можно записать так:

$$G = \frac{\bar{A}}{\Delta}, \quad (6)$$

где \bar{A} — матрица n -го порядка, составленная из алгебраических дополнений (5); Δ — определитель матрицы (4).

Очевидно, для перехода к обратной матрице (6) достаточно вычислить алгебраические дополнения A_{ij} тех элементов (4), которые стоят по диагонали и выше. По сравнению с несимметричными матрицами это сокращает все расчеты на $\frac{n-1}{2} \cdot 100\%$; например, уже для матриц 4-го ранга это сокращение составляет $\sim 40\%$. Кроме того, нередко некоторые из миноров симметричны относительно их диагонали, а алгебраические дополнения типа A_{ii} и A_{ii} ($i \neq l$) по абсолютной величине одинаковы, что дополнительно упрощает все вычисления. Наконец, применение свойств определителей дает дальнейшее сокращение всех расчетов.

В качестве иллюстрации определим обратную матрицу G потенциальной энергии для полностью симметричных колебаний A_1 молекулы дейтерометана CH_2D_2 . На основании динамических коэффициентов метана, полученных Б. И. Степановым⁽³⁾, и рецептуры М. А. Ельяшевича⁽⁵⁾ нетрудно составить симметризованную матрицу в численном виде:

$$U_{(A_1)} = \begin{vmatrix} 8,390 & 0,100 & 0,248 & -0,248 \\ 0,100 & 8,390 & -0,248 & 0,248 \\ 0,248 & -0,248 & 0,940 & 0,230 \\ -0,248 & 0,248 & 0,230 & 0,940 \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Из вида (7) легко установить, что для получения обратной матрицы $G_{(A_1)}$ достаточно вычислить лишь 5 различных по абсолютной величине миноров $\Delta_{11} = \Delta_{22}$, $\Delta_{33} = \Delta_{44}$, $\Delta_{12} = \Delta_{21}$, $\Delta_{34} = \Delta_{43}$ и из оставшихся 8 — хотя бы Δ_{14} , так как 7 других одинаковы по абсолютной величине с Δ_{14} . Найдем хотя бы минор Δ_{14} .

Складывая 1-й и 2-й столбцы и записывая суммы вместо 1-го столбца, а затем складывая 2-ю и 3-ю строки и результаты поставив вместо 3-й строки, легко получим

$$\Delta_{14} = \begin{vmatrix} 8,490 & 8,390 & 0,248 \\ 0 & -0,248 & 0,230 \\ 0 & 0 & 0,940 \end{vmatrix},$$

откуда сразу $\Delta_{14} = \Delta_{41} = \Delta_{23} = \Delta_{32} = |\Delta_{13}| = |\Delta_{31}| = |\Delta_{24}| = |\Delta_{42}| = 0,319$.

Аналогичным путем находят и остальные миноры, после чего на основании (7), (6) легко получить и искомую обратную матрицу и, следовательно, коэффициенты влияния.

Когда недиагональные элементы k_{ij} ($i \neq j$) матриц (4) малы, т. е. $k_{ij} \ll k_{ii}$, и удовлетворяют условию

$$\frac{k_{ij}}{k_{ii} - k_{jj}} \ll 0,2, \quad (8)$$

для вычисления определителей Δ и миноров Δ_{ii} выгодно использовать формулы 2-го приближения метода последовательной диагонали-

зации, которые применительно к обозначениям элементов (4) (полагая $k_{ii} > k_{jj}$), запишутся в виде:

$$k'_{ii} = k_{ii} + \frac{k_{ij}k_{ji}}{k_{ii} - k_{jj}}, \quad k'_{jj} = k_{jj} - \frac{k_{ij}k_{ji}}{k_{ii} - k_{jj}}; \quad (9)$$

условием применимости (9) является (8). Ошибки, связанные с использованием 2-го приближения, невелики.

Если взаимодействия велики, но диагональные элементы миноров $k_{ii} = k_{jj} = k_0$, для их вычисления можно применять также соответствующие формулы метода последовательной диагонализации (4, 5). Их применение позволяет или свести к нулю недиагональные элементы k_{ij} ($i \neq j$), или уменьшить их настолько, чтобы можно было использовать формулы (9).

3. Коэффициенты влияния k'_{ij} можно находить и непосредственно по наблюдаемым спектрам частот колебаний молекул, независимо от наличия динамических коэффициентов.

Как известно (1), вековые уравнения колебаний ядер молекул можно записать в виде

$$(TG - \lambda'E) = 0. \quad (10)$$

(10) содержат $\lambda' = \omega^{-2}$ тоже лишь в диагональных элементах, поэтому для определения k'_{ij} можно применять методы, разработанные М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым (4, 6), с тем, однако, отличием, что требуется предварительный переход от матриц кинематических коэффициентов A к им обратным, т. е. к матрицам кинетической энергии T , который осуществляется методом, описанным в пункте 1. Для решения (10) можно использовать также метод наискорейшего спуска (7).

В заключение выражаю благодарность докторам физико-математических наук М. А. Ельяшевичу и М. В. Волькенштейну за интерес к работе.

Ленинградский горный институт

Поступило
21 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Маянц, ДАН, 50, 121 (1945). ² Б. И. Степанов, ЖЭТФ, 15, в. 1—2, 143 (1945). ³ Б. И. Степанов, ЖФХ, 15, 865 (1941). ⁴ Б. И. Степанов, ЖФХ, 15, 865 (1941). ⁵ М. А. Ельяшевич, Усп. физ. наук, 28, в. 4, 65 (1946). ⁶ М. Ельяшевич и Б. Степанов, ЖФХ, 17, 145 (1943). ⁷ Л. В. Конторович, Усп. мат. наук, 3, в. 6, 90 (1948).