

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

П. Г. МАСЛОВ

**О ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ УСЛОВИИ МЕЖДУ КООРДИНАТАМИ
ЦЕНТРАЛЬНО-СИЛОВОЙ СИСТЕМЫ И ПРАВИЛАХ ЕГО УЧЕТА
В УРАВНЕНИЯХ И МАТРИЦАХ**

(Представлено академиком В. А. Фоком 15 VI 1951)

1. Форма дополнительного условия. Пусть имеется n -атомная разветвленная молекула, описываемая в валентно-силовой системе совокупностью колебательных координат x_1, x_2, \dots, x_n , среди которых m первые являются валентными (колебательными) координатами, а остальные $n - m$ — угловые x_{ik} , удовлетворяющие дополнительному условию

$$\sum_{p=m+1}^n x_{ik}^{(p)} = 0. \quad (1)$$

Перейдем от валентной к центрально-силовой системе координат y_1, y_2, \dots, y_n , из которых первые m совпадают с координатами исходной системы.

Из элементарных соображений (рис. 1) имеем:

$$r_{ik}^2 = s_i^2 + s_k^2 - 2s_i s_k \cos \theta_{ik}. \quad (2)$$

Очевидно, число соотношений типа (2) равно числу углов между валентными связями в молекуле. Ищем дифференциал (2):

$$r_{ik} dr_{ik} = s_i ds_i + s_k ds_k - s_i ds_k \cos \theta_{ik} - s_k ds_i \cos \theta_{ik} + s_i s_k \sin \theta_{ik} d\theta_{ik}; \quad (3)$$

здесь dr_{ik} — изменение r_{ik} , т. е. естественная колебательная координата y_{ik} центрально-силовой системы, отвечающая угловой колебательной координате x_{ik} ; $d\theta_{ik}$ — угловая колебательная координата x_{ik} ; ds_p , ds_k — первые m координат типа x_i ($i \leq m$), x_k ($k \leq m$); поэтому (3) представится в форме:

$$r_{ik} y_{ik} = s_i x_i + s_k x_k - (s_i x_k + s_k x_i) \cos \theta_{ik} + s_i s_k x_{ik} \sin \theta_{ik}. \quad (4)$$

При малых колебаниях в (4) можно заменить s_p , s_k , θ_{ik} , r_{ik} их значениями s_i^0 , s_k^0 , θ_{ik}^0 и r_{ik}^0 соответственно, для равновесной конфигурации молекулы, после чего, учитывая (1), (4), дополнительное условие в центрально-силовой системе, связывающее уже все n координат, может быть записано в форме

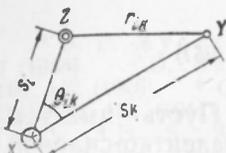
$$\sum_{p=m+1}^n \left[\frac{1}{s_i^0 s_k^0 \sin \theta_{ik}^0} (r_{ik}^0 y_{ik} - s_i^0 y_i - s_k^0 y_k + s_i^0 y_k \cos \theta_{ik}^0 + s_k^0 y_i \cos \theta_{ik}^0) \right]_p. \quad (5)$$

Так как в расчетах весьма удобно выражать частоты в см^{-2} , то угловые координаты умножают на некоторый параметр s , имеющий размерность длины ⁽²⁾. М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов ⁽²⁾ за s выбрали длину равновесной водородной связи $\text{C}-\text{H}_i$ $s_{\text{H}}^0 = 1,093\text{\AA}$; в последнем случае, обозначая

$$\sigma_i = \frac{s_{\text{H}}^0}{s_i^0}, \quad \sigma_k = \frac{s_{\text{H}}^0}{s_k^0}; \quad \rho_{ik}^k = \frac{r_{ik}^0}{s_k^0}, \quad (6)$$

дополнительное условие (5) окончательно запишем так:

$$\sum_{p=m+1}^n \left[\frac{\sigma_i \rho_{ik}^k}{\sin \theta_{ik}^0} y_{ik} - \frac{\sigma_k - \sigma_i \cos \theta_{ik}^0}{\sin \theta_{ik}^0} y_i - \frac{\sigma_i - \sigma_k \cos \theta_{ik}^0}{\sin \theta_{ik}^0} y_k \right] = 0, \quad (5')$$



или, обозначая постоянные коэффициенты при колебательных координатах y через a_j ,

$$-\sum_{j=1}^m a_j y_j + \sum_{j=m+1}^n a_j y_j^i = 0. \quad (5'')$$

Рис. 1

Наконец, если за s выбрать среднее геометрическое $\sqrt{s_i^0 s_k^0}$ из равновесных длин s_i^0 и s_k^0 валентных связей, образующих угол θ_{ik}^0 , и сохранить обозначения (6), а также положить $r_{ik}^0/s_{\text{H}}^0 = \kappa_{ik}^k$ то (5) переходит в

$$\sum_{p=m+1}^n \left\{ \frac{1}{\sin \theta_{ik}^0} \left[\kappa_{ik}^k \sqrt{\sigma_i \sigma_k} y_{ik} - \left(\sqrt{\frac{\sigma_k}{\sigma_i}} - \sqrt{\frac{\sigma_i}{\sigma_k}} \cos \theta_{ik}^0 \right) y_i - \left(\sqrt{\frac{\sigma_i}{\sigma_k}} - \sqrt{\frac{\sigma_k}{\sigma_i}} \cos \theta_{ik}^0 \right) y_k \right] \right\}. \quad (5''')$$

2. Вывод правил учета дополнительных соотношений между координатами центрально-силовой системы в уравнениях движения. Форма уравнения движения в центрально-силовой системе координат аналогична ее записи в валентно-силовой системе ⁽²⁾, т. е.

$$\ddot{y}_i = - \sum_j^n W_{ij} y_j, \quad (7)$$

где $W_{ij} = A_{ik}^* U_{kj}^*$ — элементы матрицы полных коэффициентов, A_{ik}^* — элементы матрицы кинематических коэффициентов, U_{kj}^* — элементы матрицы потенциальной энергии в центрально-силовой системе координат.

Выведем правило учета (5) в уравнениях (7), для чего решим (5'') относительно исключаемой координаты:

$$y_{ik}^{(t)} = \sum_{j=1}^m \frac{a_j}{a_i} y_j - \sum_j^n \frac{a_j}{a_i} y_{ik}^{(j)}; \quad (8)$$

здесь и ниже штрих у второй суммы обозначает, что суммирование по $y_{ik}^{(t)}$ исключено. Записав (7) в форме

$$\ddot{y}_l = - \sum_{j=1}^m W_{lj} y_j - \sum_{j=m+1}^n W_{lj} y_{ik}^{(j)} - W_{lt} y_{ik}^{(t)} \quad (9)$$

и подставив (8) в (9), получим:

$$\begin{aligned} \ddot{y}_l &= - \sum_{j=1}^m \left(W_{lj} + W_{lt} \frac{a_j}{a_t} \right) y_j - \sum_{j=m+1}^n \left(W_{lj} - W_{lt} \frac{a_j}{a_t} \right) y_{ik}^{(j)} = \\ &= - \sum_{j=1}^m W'_{lj} y_j - \sum_{j=m+1}^n W''_{lj} y_{ik}^{(j)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где положено:

$$W'_{lj} = W_{lj} + W_{lt} \frac{a_j}{a_t}, \quad W''_{lj} = W_{lj} - W_{lt} \frac{a_j}{a_t}. \quad (11)$$

Итак, в итоге учета (5'') система степени n перешла в систему $n-1$ -й степени с коэффициентами (11). Порядок учета: в матрицах полных коэффициентов из каждого столбца j , отвечающего колебательным координатам $y_{ik}^{(j)}$ валентно-несвязанных атомов i и k , следует вычесть, а к каждому столбцу j , которому соответствует валентная колебательная координата y_j ($j \leq m$), прибавить столбец t , отвечающий исключаемой координате, умноженной на a_j/a_t и вычеркнуть строку t .

Выведенное правило отличается от правила учета, полученного М. А. Ельяшевичем для валентно-силовой системы координат (2).

Вместо того, чтобы учитывать (5'') в матрицах полных коэффициентов, его можно учесть в матрицах кинематических коэффициентов A^* и в матрицах потенциальной энергии U^* .

Выведем правила учета в этом случае. Для кинематических коэффициентов справедливо соотношение (2)

$$\sum_j^n A_{jl}^* a_l = 0, \quad (12)$$

откуда

$$A_{jt}^* = \sum_{j=1}^m A_{jl}^* \frac{a_l}{a_t} - \sum_j^{n-1} A_{jl}^* \frac{a_l}{a_t}. \quad (12')$$

Далее,

$$W_{jr} = \sum_l^n A_{jl}^* U_{lr}^* = \sum_l^{n-1} A_{jl}^* U_{lr}^* + A_{jt}^* U_{lr}^* = \sum_{l=1}^m A_{jl}^* U_{lr}^* + \sum_{l=m+1}^{n-1} A_{jl}^* U_{lr}^* + A_{jt}^* U_{lr}^*,$$

или, принимая во внимание (12'),

$$W_{jr} = \sum_l^m A_{jl}^* U_{lr}^{*'} + \sum_l^{n-1} A_{jl}^* U_{lr}^{*''}, \quad (13)$$

где

$$U_{lr}^{*'} = U_{lr}^* + \frac{a_l}{a_t} U_{tr}^*, \quad U_{lr}^{*''} = U_{lr}^* - \frac{a_l}{a_t} U_{tr}^*. \quad (14)$$

Если учесть очевидное из (5) равенство

$$y_t = - \sum_r y_r \frac{a_r}{a_t},$$

то уравнение движения

$$\ddot{y}_j = - \sum_r W_{jr} y_r,$$

можно представить в виде

$$\begin{aligned} \ddot{y}_j = & - \sum_{r=1}^m \left[\sum_{l=1}^m A_{jl}^* \left(U_{lr}' + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}' \right) + \sum_{l=m+1}^{n-1} A_{jl}^* \left(U_{lr}'' + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}'' \right) \right] y_r - \\ & - \sum_{r=m+1}^{n-1} \left[\sum_{l=1}^m A_{jl}^* \left(U_{lr}' - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}' \right) + \sum_{l=m+1}^{n-1} A_{jl}^* \left(U_{lr}'' - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}'' \right) \right] y_r. \end{aligned} \quad (15)$$

Принимая во внимание (14), из (15) находим:

$$U_{lr}' + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}' = \left(U_{lr}^* + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) + \left(U_{lr}^* + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) \frac{a_l}{a_t}, \quad (16)$$

$$U_{lr}'' - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}'' = \left(U_{lr}^* - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) - \left(U_{lr}^* - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) \frac{a_l}{a_t}, \quad (17)$$

$$U_{lr}'' + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}'' = \left(U_{lr}^* + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) - \left(U_{lr}^* + \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) \frac{a_l}{a_t}. \quad (18)$$

$$U_{lr}' - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}' = \left(U_{lr}^* - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) + \left(U_{lr}^* - \frac{a_r}{a_t} U_{lt}^* \right) \frac{a_l}{a_t}. \quad (19)$$

Итак, имеем правило учета: в матрицах кинематических коэффициентов A^* достаточно вычеркнуть столбец и строку, соответствующие исключаемой координате; в матрицах потенциальной энергии к столбцам r , отвечающим валентным колебательным координатам y_r ($r = 1, 2, \dots, m$), необходимо прибавить, а от столбцов, которые соответствуют координатам y_r ($r > m$), описывающим колебания несвязанных атомов по линии, их соединяющей, вычесть столбец t , отвечающий исключаемой координате, умноженный на a_r/a_t ; затем к строкам l , соответствующим валентным колебательным координатам y_r ($r \leq m$), прибавить, а из строк l , которые отвечают координатам y_r ($r > m$), описывающим колебания несвязанных атомов, вычесть строку t , соответствующую исключаемой координате, предварительно умноженную на a_l/a_t после чего вычеркнуть столбец и строку, отвечающие исключаемой координате.

Сформулированные правила существенно отличаются от правил учета, полученных М. А. Ельяшевичем (2) для валентно-силовой системы координат.

Поступило
24 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Ельяшевич, Усп. физ. наук, 28, 4 (1946). ² М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1949, 255—256, 348.