Доклады Академии Наук СССР
1953. Том LXXXIX, № 3

ФИЗИКА

Л. С. МАЯНЦ

ИСКЛЮЧЕНИЕ ЗАВИСИМЫХ КООРДИНАТ В ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 23 I 1953)

При расчете частот и форм нормальных колебаний многоатомных молекул часто, наряду с независимыми координатами, вводят также и зависимые координаты для того, чтобы как можно лучше использовать симметрию молекул и тем самым по возможности упростить решение задачи. После приведения по симметрии дополнительные соотношения, связывающие координаты, используются для понижения степени векового уравнения. При этом поступают двояким образом: или используют соотношения между координатами для понижения порядка матриц T^{-1}* и U и затем перемножают их; или же сначала перемножают матрицы T^{-1} и U и лишь затем используют соотношения между координатами для понижения порядка полученной таким образом матрицы $W = T^{-1}U$.

Правила учета дополнительных соотношений в обоих указанных вариантах получены М. А. Ельяшевичем [2] на основании рассмотрения механики колебания молекул. Между тем этот вопрос (поскольку речь идет о расчете) является чисто математическим и, как будет показано ниже, может быть решен с применением линейной алгебры более просто и в то же время более полно.

Пусть между n координатами q_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$, фигурирующими в расчете колебаний какой-то молекулы, существует соотношение

$$q_n = \sum_{i=1}^{n-1} a_i q_i,$$

где a_i — некоторые постоянные коэффициенты.

Исключение зависимой координаты q_n можно трактовать как переход от координат q_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ к координатам q_i' $(i = 1, 2, \ldots, n)$ согласно соотношениям $q_i' = q_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n-1)$; $q_n' = q_n - \sum_{i=1}^{n-1} a_i q_i = 0$ или, в векторном виде $\mathrm{q}' = A\mathrm{q}$, где q' — вектор с компонентами q_i';

---

* Следует заметить, что при наличии связи между координатами матрица T^{-1} является вырожденной [1], а потому обратной матрицы не имеет. Обозначение T^{-1} в этом случае носит лишь формальный характер.

$\mathbf{q}$ — вектор с компонентами q_i и матрица $A = \| a_{ij} \|$ имеет вид

$$A = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & & 1 & 0 \\ -a_1 & -a_2 & -a_3 & & -a_{n-1} & 1 \end{matrix} \right\|.$$

При переходе от координат q_i к координатам q'_i уравнение

$$W\mathbf{q} = \lambda\mathbf{q}, \tag{1}$$

из которого определяются частоты и формы колебаний, переходит в уравнение

$$W'\mathbf{q}' = \lambda\mathbf{q}', \tag{2}$$

где $W' = AWA^{-1}$ и $A^{-1} = \| a_{ij}^{-1} \|$ имеет вид

$$A^{-1} = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ a_1 & a_2 & a_3 & \dots & a_{n-1} & 1 \end{matrix} \right\|.$$

Умножение матрицы W слева на матрицу A сводится к преобразованию одной только n-й строки матрицы W, а именно, к вычитанию из этой строки всех остальных строк, умноженных на соответствующие им коэффициенты a_i.

Покажем, что все элементы w''_{nj} n-й строки матрицы $W'' = AW$ равны нулю. Действительно,

$$w''_{nj} = \sum_{k=1}^{n} a_{nk}\, w_{kj} = w_{nj} - \sum_{k=1}^{n-1} a_k\, w_{kj}.$$

Но строки матрицы T^{-1} связаны между собой такой же зависимостью, как и соответствующие им координаты [1], а так как $W = T^{-1} U$, то такая же зависимость возникает между строками матрицы W.

Следовательно, в силу $q_n - \sum\limits_{k=1}^{n-1} a_k q_k = 0$ и $w_{nj} - \sum\limits_{k=1}^{n-1} a_k w_{kj} = 0$, т. е. $w''_{n} = 0$ при всех значениях j. Это приводит к тому, что и в матрице $W' = W'' A^{-1}$ n-я строка оказывается заполненной нулями и поэтому может быть в дальнейшем отброшена.

Умножение матрицы W справа на матрицу A^{-1} сводится к преобразованию всех столбцов матрицы W, кроме n-го, а именно к прибавлению к каждому столбцу матрицы W ее n-го столбца, умноженного на соответствующий преобразуемому столбцу коэффициент a_i.

Так как $q'_n = 0$, то n-й столбец матрицы W' также может быть отброшен. В результате уравнение (2) принимает вид:

$$W'_0\, \mathbf{q}_0 = \lambda\mathbf{q}_0, \tag{3}$$

где W'_0 представляет собой матрицу $n-1$-го порядка, получаемую из матрицы W' отбрасыванием n-й строки и n-го столбца, а

q_0 — $(n-1)$-мерный вектор, компоненты которого совпадают с первыми $n-1$ координатами q_i $(i=1, 2, \ldots, n-1)$.

Матрица W_0', очевидно, получается непосредственно из матрицы W отбрасыванием n-й строки последней и прибавлением к ее i-м столбцам $(i \neq n)$ n-го столбца, умноженного на a_i, с последующим отбрасыванием n-го столбца.

Эту же матрицу можно получить также, преобразуя предварительно матрицы T^{-1} и U и затем лишь перемножая их между собой. Для того чтобы найти нужные преобразования, подставим $W = T^{-1}U$ в выражение $W' = AWA^{-1}$. Получим $W' = AT^{-1}UA^{-1}$. Помножив T^{-1} справа на $BB^{-1} = E$, где B — произвольная невырожденная матрица, найдем $W' = AT^{-1}B \cdot B^{-1}UA^{-1} = T'^{-1} \cdot U'$ с $T'^{-1} = AT^{-1}B$ и $U' = B^{-1}UA^{-1}$.

Так как W_0' получается из W' отбрасыванием n-го столбца и n-й строки, то, отбрасывая в матрице T^{-1} n-ю строку (элементы которой равны нулю), а в матрице U' n-й столбец и перемножая полученные таким образом прямоугольные матрицы, найдем непосредственно матрицу W_0'. Обозначим прямоугольные матрицы, получаемые из T'^{-1} и U', соответственно, $T_0'^{-1}$ и U_0'. Тогда $W_0' = T_0'^{-1} \cdot U_0'$.

Для того чтобы отбросить n-ю строку матрицы T'^{-1}, достаточно, очевидно, отбросить n-ю строку матрицы AT^{-1}, а для того чтобы отбросить n-й столбец матрицы U', достаточно отбросить n-й столбец матрицы UA^{-1}. В соответствии с изложенным выше, умножение матрицы T^{-1} слева на матрицу A с последующим отбрасыванием n-й строки эквивалентно отбрасыванию n-й строки матрицы T^{-1}, а умножение матрицы U справа на A^{-1} с последующим отбрасыванием n-го столбца эквивалентно прибавлению к i-м столбцам матрицы U $(i \neq n)$ ее n-го столбца, умноженного на a_i, с последующим отбрасыванием этого столбца. Поэтому для получения матрицы $T_0'^{-1}$ достаточно в матрице T^{-1} отбросить n-ю строку и полученную прямоугольную матрицу умножить справа на матрицу B, а для получения матрицы U_0' достаточно прибавить к i-м столбцам матрицы U $(i \neq n)$ ее n-й столбец, умноженный на a_i, затем отбросить последний и полученную таким образом прямолинейную матрицу умножить слева на матрицу B^{-1}.

Обычная методика ([2]) понижения порядка матриц T^{-1} и U при учете зависимости между координатами соответствует для симметрических матриц выбору $B = \tilde{A}$* и, следовательно, $B^{-1} = \tilde{A}^{-1}$. Так как в этом случае столбцы матрицы T^{-1} связаны между собой таким же соотношением, как и строки, то все элементы n-го столбца матрицы $T_0'^{-1}$ равны нулю, и поэтому при вычислении W_0' n-й столбец матрицы $T_0'^{-1}$ и n-я строка матрицы U_0' также могут быть отброшены. Таким образом, в этом случае преобразование матрицы T^{-1} сводится к отбрасыванию n-й строки и n-го столбца, а преобразование матрицы U — к прибавлению к i-м столбцам n-го столбца, умноженного на a_i, а к i-м строкам n-й строки, умноженной на a_i, с последующим отбрасыванием n-го стобца и n-й строки.

Если матрицы T^{-1} и U несимметрические**, то столбцы матрицы T^{-1} связаны между собой не так, как строки. Предположим, что $\tau_{in} = \sum\limits_{k=1}^{n-1} c_k \tau_{ik}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, где τ_{ik} — элементы матрицы T^{-1}. Тогда, выбирая в качестве матрицы B матрицу, получающуюся из $\tilde{A}$ заменой a_i на c_i, снова найдем, что n-й столбец матрицы $T_0'^{-1}$ заполнен нулями.

* $\tilde{A}$ — матрица, транспонированная по отношению к A.

** Несимметрические матрицы T^{-1} и U могут получаться для отдельных классов колебаний в результате приведения по симметрии.

Для этого случая, очевидно, преобразование матрицы T^{-1} опять сводится к отбрасыванию n-й строки и n-го столбца, а преобразование матрицы U — к прибавлению к i-м столбцам n-го столбца, умноженного на a_i, а к i-м строкам n-й строки, умноженной на c_i, с последующим отбрасыванием n-й строки и n-го столбца.

Наиболее удобен, однако, во всех случаях для получения матрицы W_0' выбор $B = E$, так как при этом отпадает всякая надобность в преобразовании строк матрицы U. Таким образом, наиболее простым способом исключения из уравнения (1), определяющего частоты и формы колебаний, зависимых координат является следующий:

1) в матрице T^{-1} отбрасывают n-ю строку;

2) к i-м столбцам матрицы U $(i \neq n)$ прибавляют ее n-й столбец, умноженный на a_i, а затем этот столбец отбрасывают;

3) полученную из T^{-1} прямоугольную матрицу умножают справа на прямоугольную матрицу, полученную из U, и находят, таким образом, матрицу W_0', входящую в уравнение (3).

Саратовский педагогический институт

Поступило
8 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. С. Маянц, Тр. Физ. ин-та АН СССР, 5, 85 (1950). [2] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, 1949, стр. 254.