риментальных данных с [5] показывает, что $\sigma_{\text{цирк.}}$ мало отличается от $\sigma_{\text{пл.}}$, причем это отличие находится в пределах ошибок измерений. В то же время в похожем случае при столкновении атомов рубидия в состоянии $5^2P_{3/2}$ с атомами аргона $\sigma_{\text{цирк.}}$ почти в 2 раза меньше $\sigma_{\text{пл.}}$ [6].

Представляет интерес сравнить измеренные сечения $\sigma_{\text{деп.}}$ с эффективными сечениями оптического уширения $\sigma_{\text{опт.}}$ [7], т. е. сравнить случаи, когда столкновения вызывают изменения поляризационных и частотных характеристик излучения. Сопоставляя $\sigma_{\text{опт.}}$ с $\sigma_{\text{деп.}}$, можно отметить, что $\sigma_{\text{опт.}}$ больше $\sigma_{\text{деп.}}$ как для линии 455.5 нм, причем для линии 459.3 нм $\sigma_{\text{опт.}}$ отличается на два порядка от $\sigma_{\text{деп.}}$. Однако это не всегда имеет место, например, в случае столкновения атомов кадмия в состоянии 5^1P_1 ($\lambda = 228.8$ нм) с атомами инертных газов $\sigma_{\text{опт.}} = \sigma_{\text{деп.}}$ [8].

Авторы благодарны М. П. Чайке за предложенную тему и В. И. Репину за помощь в работе.

Литература

[1] Э. Л. Альтман, С. А. Казанцев. Опт. и спектр., 28, 805, 1970.
[2] Е. П. Гордеев, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова. Тез. докл. IV Всесоюзн. конференции по физике электронных и атомных столкновений. Рига, 1969.
[3] В. Н. Ребане. Опт. и спектр., *26*, 673, 1969.
[4] J. P. Barrat, D. Casalta, J. Cojan, J. Hamel. J. Phys., *27*, 608, 1966.
[5] Г. Маркова, Г. Хвостенко, М. Чайка. Опт. и спектр., *23*, 835, 1967.
[6] A. Gallagher. Phys. Rev., *157*, 68, 1967.
[7] Ю. В. Евдокимов. Опт. и спектр., *24*, 832, 1968.
[8] Ю. В. Евдокимов. Тез. докл. IV Всесоюзн. конференции по физике электронных и атомных столкновений. Рига, 1969.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1970 г.

УДК 539.194.01

МЕТОД РАСЧЕТА ПРОИЗВОДНЫХ ОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Д. А. Князев, Д. А. Денисов и *А. А. Ивлев*

В ряде задач квантовой химии и колебательной спектроскопии необходим расчет частных производных от корней векового уравнения. К их числу относятся вычисление силовых постоянных, являющихся вторыми производными от потенциальной энергии молекулы, вычисление производных от частот и форм нормальных колебаний по произвольным параметрам и ряд др. Такими параметрами могут, в частности, быть силовые постоянные, массы (при определении изотопных смещений частот) или геометрические характеристики молекулы.

В методах, предложенных Маянцем, Вильсоном, Эджеллом [1-3] для вычисления первых производных от собственных значений матрицы A, требуется предварительно найти собственный вектор этой же матрицы. Выражение первой производной от собственных значений по произвольному параметру t_j будет в этом случае иметь вид

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial t_j} = \frac{\tilde{Y}^{(i)} \dfrac{\partial A}{\partial t_j} X^{(i)}}{\tilde{Y}^{(i)} X^{(i)}}. \tag{1}$$

Здесь λ_i — собственное значение матрицы A, $X^{(i)}$ — соответствующее λ_i решение уравнения (1), $\tilde{Y}^{(i)}$ — транспонированный собственный вектор транспонированной матрицы A.

Таким образом, для расчета первой производной должны быть известны величины λ_i, $X^{(i)}$, $Y^{(i)}$, $\dfrac{\partial A}{\partial t_j}$. В предлагаемом ниже методе расчета первых производных достаточно решить систему линейных уравнений относительно $\dfrac{\partial \lambda_i}{\partial t_j}$. При этом нет необходимости вычислять $X^{(i)}$, $Y^{(i)}$.

Рассмотрим вековое уравнение колебаний многоатомной молекулы

$$|T^{-1}U - \lambda E| = 0. \tag{2}$$

Здесь $T^{-1} = (\tau_{ij})$ — обратная матрица кинетической энергии, $U = (u_{ij})$ — матрица потенциальной энергии, λ_i — собственное значение матрицы $(T^{-1}U)$, связанное с частотой выражением

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2. \tag{3}$$

Характеристический полином векового уравнения имеет вид

$$\lambda^n - p_1\lambda^{n-1} + \ldots + (-1)^k p_k \lambda^{n-k} + \ldots + (-1)^n p_n = 0. \tag{4}$$

Коэффициенты полинома p_k могут быть, с одной стороны, выражены через суммы произведений собственных значений

$$p_k = \sum_{i_1 < \ldots < i_k} \lambda_{i_1} \ldots \lambda_{i_k} \tag{5}$$

и, с другой стороны, через суммы главных миноров матрицы $(T^{-1}U)$

$$p_k = \sum_{m_1 < \ldots < m_k} \begin{vmatrix} (T^{-1}U)_{m_1 m_1} & \ldots & (T^{-1}U)_{m_1 m_k} \\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot \\ (T^{-1}U)_{m_k m_1} & \ldots & (T^{-1}U)_{m_k m_k} \end{vmatrix}. \tag{6}$$

Дифференцирование системы уравнений вида

$$\sum_{i_1 < \ldots < i_k} \lambda_{i_1} \ldots \lambda_{i_k} = \sum_{m_1 < \ldots < m_k} (T^{-1}U)^{m_1 m_1}_{m_k m_k}, \tag{7}$$

где $(T^{-1}U)^{m_1 m_1}_{m_k m_k}$ — главный минор матрицы $(T^{-1}U)$, позволяет получить систему линейных относительно производных уравнений

$$\left.\begin{array}{c} \displaystyle\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t_j} = \frac{\partial}{\partial t_j} \sum_{k,\, l=1}^{n} \tau_{kl} u_{lk}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \displaystyle\sum_{i_k=1}^{n} \left(\sum_{i_1 < \ldots < i_{k-1} \neq i_k} \lambda_{i_1} \ldots \lambda_{i_{k-1}} \frac{\partial \lambda_{i_k}}{\partial t_j} \right) = \frac{\partial}{\partial t_j} \sum_{m_1 < \ldots < m_k} (T^{-1}U)_{m_1 m_k}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \displaystyle\sum_{i_n=1}^{n} \left(\sum_{i_1 < \ldots < i_{n-1} \neq i_n} \lambda_{i_1} \ldots \lambda_{i_{n-1}} \frac{\partial \lambda_{i_n}}{\partial t_j} \right) = \frac{\partial}{\partial t_j} \det (T^{-1}U). \end{array}\right\} \tag{8}$$

В матричной форме система имеет вид

$$B \frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial t_j} = \frac{\partial}{\partial t_j} \mathbf{P}. \tag{9}$$

Здесь $\mathbf{\Lambda}$ — вектор, координатами которого являются корни векового уравнения λ_i; $\mathbf{P}$ — вектор, координатами которого являются коэффициенты характеристического полинома p_k; $B = (b_{rq})$ — матрица линейного преобразования производной вектора $\mathbf{\Lambda}$ по параметру t_j к координатам вектора, являющемуся производной вектора $\mathbf{P}$ по параметру t_j

$$b_{rq} = \sum_{i_1 < \ldots < i_{r-1} \neq q} \lambda_{i_1} \ldots \lambda_{i_{r-1}}.$$

Таким образом, вычисление производных от коэффициентов характеристического полинома и коэффициентов матрицы B позволяет найти производные от собственных значений матрицы $(T^{-1}U)$ как решение системы линейных уравнений (11). Или в матричном виде

$$\frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial t_j} = B^{-1} \frac{\partial}{\partial t_j} \mathbf{P}. \tag{10}$$

Можно легко показать, что элементы матрицы $B^{-1}=(d_{st})$ имеют вид

$$d_{st}=\frac{(-1)^{s+t}\lambda_s^{n-t}}{\left|\prod\limits_{q\neq s}(\lambda_q-\lambda_s)\right|}. \tag{11}$$

Для нахождения производных высших порядков продифференцируем уравнение (9) по параметру t_m. Получим систему линейных уравнений относительно $\frac{\partial^2\lambda_i}{\partial t_j\partial t_m}$ в матричной форме, имеющей вид

$$B\frac{\partial^2\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_m}=\frac{\partial^2\mathbf{P}}{\partial t_j\partial t_m}-\frac{\partial B}{\partial t_m}\frac{\partial\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j}. \tag{12}$$

Коэффициентами при смешанных производных являются те же комбинации b_{rq}, что и в системе (10), $\frac{\partial^2\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_m}$ — вектор, составляющими которого являются смешанные производные собственных значений $\frac{\partial^2\lambda_i}{\partial t_j\partial t_m}$, $\frac{\partial\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j}$ — определяется согласно уравнению (10).

Продолжая дифференцирование, можно получить систему линейных уравнений относительно смешанных производных любой степени. Причем, как и в уравнениях (9) и (12), матрица коэффициентов преобразования B сохраняется. Для вычисления высших производных необходимо знать определенные смешанные производные низших порядков от B, $\mathbf{P}$ и $\mathbf{\Lambda}$.

Так, например, для нахождения смешанной $\frac{\partial^3\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_m\partial t_v}$ необходимо предварительно вычислить

$$\frac{\partial^3\mathbf{P}}{\partial t_j\partial t_m\partial t_v},\quad \frac{\partial B}{\partial t_m},\quad \frac{\partial B}{\partial t_v},\quad \frac{\partial^2 B}{\partial t_m\partial t_v},\quad \frac{\partial\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j},\quad \frac{\partial^2\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_m},\quad \frac{\partial^2\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_v}.$$

Тогда систему уравнений можно записать

$$B\frac{\partial^3\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_m\partial t_v}=\frac{\partial^3\mathbf{P}}{\partial t_j\partial t_m\partial t_v}-\frac{\partial^2 B}{\partial t_m\partial t_v}\frac{\partial\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j}-\frac{\partial B}{\partial t_m}\frac{\partial^2\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_v}-\frac{\partial B}{\partial t_v}\frac{\partial^2\mathbf{\Lambda}}{\partial t_j\partial t_m}.$$

В обычно используемых неприводимых представлениях матрицы T' и U зависят от геометрических параметров молекулы (валентных углов и межъядерных расстояний), но производные по этим параметрам редко представляют интерес. Чаще всего требуется знать производные по силовым постоянным, входящим только в матрицу U или по массам, входящим только в матрицу T^{-1}.

Симметричность и взаимная независимость этих матриц создает возможность дополнительного упрощения расчета производных $\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t_j}$ и т. д. Вычисление этих величин целесообразно производить с учетом того факта, что любой главный минор матрицы A представим в виде произведения соответствующих миноров матриц T^{-1} и U.

Литература

[1] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. М., 1960.
[2] Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
[3] W. F. Edgell. J. Chem. Phys., 13, 589, 1951.

Поступило в Редакцию 20 сентября 1969 г.