КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194.01

К ВОПРОСУ О СХОДИМОСТИ МЕТОДА СОГЛАСОВАНИЯ

А. Ф. Васильев и *Б. Н. Левинский*

В работах [1, 2] был предложен процесс построения матрицы постоянных силового поля методом согласования, исходя из двух изотопозамещенных молекул. Процесс этого метода формулируется следующим образом [2]: по известной начальной матрице силового поля U_0 находится соответствующая форма колебаний первой молекулы $L_{1(0)}$, где $G_1U_0L_{1(0)}=L_{1(0)}\Lambda_1^0$, с помощью формы колебаний $L_{1(0)}$ находится матрица силовых постоянных $U_1=\tilde{L}_{1(0)}^{-1}\Lambda_1^{\text{эксп.}}L_{1(0)}^{-1}$, эта матрица используется для нахождения форм колебаний $L_{2(0)}$ второй молекулы $G_2U_1L_{2(0)}=L_{2(0)}\Lambda_2^0$ и новой матрицы силовых постоянных $U_2=\tilde{L}_{2(0)}^{-1}\Lambda_2^{\text{эксп.}}L_{2(0)}^{-1}$, далее процесс повторяется с матрицей U_2 в качестве нулевой матрицы.

Процесс имеет следующий вид:

$$\left.\begin{array}{ll} G_1U_0L_{1(0)}=L_{1(0)}\Lambda_1^0, & U_1=\tilde{L}_{1(0)}^{-1}\Lambda_1^{\text{эксп.}}L_{1(0)}^{-1}; \\ G_2U_1L_{2(0)}=L_{2(0)}\Lambda_2^0, & U_2=\tilde{L}_{2(0)}^{-1}\Lambda_2^{\text{эксп.}}L_{2(0)}^{-1}; \\ G_1U_2L_{1(1)}=L_{1(1)}\Lambda_1^1, & U_3=\tilde{L}_{1(1)}^{-1}\Lambda_1^{\text{эксп.}}L_{1(1)}^{-1}; \\ G_2U_3L_{2(1)}=L_{2(1)}\Lambda_2^1, & U_4=\tilde{L}_{2(1)}^{-1}\Lambda_2^{\text{эксп.}}L_{2(1)}^{-1}; \\ \dots\dots\dots\dots & \dots\dots\dots\dots \end{array}\right\} \quad (1)$$

Из общих соображений ясно, что для определения $n(n+1)/2$ силовых постоянных недостаточно знания $2n$ частот двух изотопозамещенных молекул [3], поэтому возникает вопрос о сходимости метода согласования. Для решения этого вопроса удобно рассмотреть процесс вблизи точного решения $U_{\text{ист.}}$, где можно пользоваться линейным приближением по величинам возмущения матрицы силового поля и форм колебаний, пренебрегая нелинейными по возмущениям членами как высшего порядка малости. Вблизи точного решения матрицы силового поля, формы колебаний и собственные значения принимают вид $U_0=U_{\text{ист.}}+\Delta U_0$, $U_1=U_{\text{ист.}}+\Delta U_1$, $L_{1(0)}=L_{\text{ист.}1}+\Delta L_0$, $\Lambda_1^0=\Lambda_1^{\text{эксп.}}+\Delta\Lambda_0$, где ΔU_0, ΔU_1, ΔL_0 и $\Delta\Lambda_0$ — возмущения истинных значений. Для матрицы U_1 получаем выражение

$$U_1=\tilde{L}_{1(0)}^{-1}(\Lambda_1^0-\Delta\Lambda_0)L_{1(0)}^{-1}=\tilde{L}_{1(0)}^{-1}\Lambda_1^0L_{1(0)}^{-1}-\tilde{L}_{1(0)}^{-1}\Delta\Lambda_0L_{1(0)}^{-1}= \\ =U_0-\tilde{L}_{1(0)}^{-1}\Delta\Lambda_0L_{1(0)}^{-1}. \quad (2)$$

В последнем выражении можно заменить формы колебаний $L_{1(0)}$ на $L_{\text{ист.}1}$ с точностью до величин второго порядка малости, в результате

$$U_1=U_0-\tilde{L}_{\text{ист.}1}^{-1}\Delta\Lambda_0L_{\text{ист.}1}^{-1}. \quad (3)$$

Для изменения собственных значений в зависимости от изменения элементов матрицы силового поля справедливо известное выражение теории возмущений $\Delta\Lambda_0=(\tilde{L}_{\text{ист.}1}\Delta U_0L_{\text{ист.}1})_d$, где $(A)_d$ означает диагональную матрицу с диагональными элементами матрицы A. Окончательно для матрицы U_1 получаем выражение

$$U_1=U_0-\tilde{L}_{\text{ист.}1}^{-1}(\tilde{L}_{\text{ист.}1}\Delta U_0L_{\text{ист.}1})_dL_{\text{ист.}1}^{-1}, \quad (4)$$

аналогичное выражение имеем для второй изотопозамещенной молекулы. Обозначая в дальнейшем точные формы колебаний $L_{\text{ист.}1}=L_1$ и $L_{\text{ист.}2}=L_2$, процесс метода согласования вблизи точного решения можно записать в виде

$$\left.\begin{aligned}
\Delta U_1 &= \Delta U_0 - \tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1 \Delta U_0 L_1)_d L_1^{-1},\\
\Delta U_2 &= \Delta U_1 - \tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2 \Delta U_1 L_2)_d L_2^{-1},\\
\Delta U_3 &= \Delta U_2 - \tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1 \Delta U_2 L_1)_d L_1^{-1},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Рассмотрим необходимые условия сходимости процесса (5). Пусть $\Delta U = \lim\limits_{n\to\infty} \Delta U_n$ есть предельное значение последовательности матриц ΔU_n. Тогда матрица ΔU должна удовлетворять следующим условиям:

$$\left.\begin{aligned}
(\tilde{L}_1 \Delta U L_1)_d &= 0,\\
(\tilde{L}_2 \Delta U L_2)_d &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Процесс согласования (5) сходится к матрице $U_{\text{рез.}} = U_{\text{ист.}} + \Delta U$, где матрица ΔU удовлетворяет условиям (6). Результирующая матрица будет истинной, если единственной матрицей, удовлетворяющей условиям (6), будет матрица $\Delta U \equiv 0$. В противном случае матрица $U_{\text{рез.}}$ будет зависеть от выбора нулевого приближения U_0.

Возможно обобщение метода согласования с включением достаточного числа разновидностей изотопозамещенных молекул, чтобы единственной матрицей, удовлетворяющей условиям вида

$$(\tilde{L}_i \Delta U L_i)_d = 0, \tag{7}$$

где $i = 1, 2, \ldots K$, была бы матрица $\Delta U \equiv 0$. Обобщенный процесс имеет вид

$$\left.\begin{aligned}
G_1 U_0 L_{1(0)} &= L_{1(0)} \Lambda_1^0, & U_1 &= \tilde{L}_{1(0)}^{-1} \Lambda_1^{\text{эксп.}} L_{1(0)}^{-1},\\
G_2 U_1 L_{2(0)} &= L_{2(0)} \Lambda_2^0, & U_2 &= \tilde{L}_{2(0)}^{-1} \Lambda_2^{\text{эксп.}} L_{2(0)}^{-1},\\
G_3 U_2 L_{3(0)} &= L_{3(0)} \Lambda_3^0, & U_3 &= \tilde{L}_{3(0)}^{-1} \Lambda_3^{\text{эксп.}} L_{3(0)}^{-1},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
G_k U_{k-1} L_{k(0)} &= L_{k(0)} \Lambda_k^0, & U_k &= \tilde{L}_{k(0)}^{-1} \Lambda_k^{\text{эксп.}} L_{k(0)}^{-1},\\
G_1 U_k L_{1(1)} &= L_{1(1)} \Lambda_1^1, & U_{k+1} &= \tilde{L}_{1(1)}^{-1} \Lambda_1^{\text{эксп.}} L_{1(1)}^{-1},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Условия (7) можно переписать, учитывая симметричность матрицы ΔU, в виде

$$\sum_{r,\,m} l_p^r(i)\, l_p^m(i)\, \Delta U_{rm} = \sum_m l_p^m(i)\, l_p^m(i)\, \Delta U_{mm} + \sum_{r<m} 2 l_p^r(i)\, l_p^m(i)\, \Delta U_{rm}, \tag{9}$$

где $i = 1, 2, \ldots K$, $p = 1, \ldots n$.

В результате получаем линейную систему уравнений с $n(n+1)/2$ независимыми переменными ΔU_{ij}. Чтобы $\Delta U \equiv 0$ было единственным решением этой системы линейных уравнений, необходимо, чтобы ранг матрицы системы M был равен $n(n+1)/2$, где матрица M имеет вид

$$\left.\begin{array}{l}
l_1^1(1)\, l_1^1(1) \quad 2 l_1^1(1)\, l_1^2(2) \ldots 2 l_1^1(1)\, l_1^n(1) \quad l_1^2(1)\, l_1^2(1)\, 2 l_1^2(1)\, l_1^3(1) \ldots l_1^n(1)\, l_1^n(1),\\
l_2^1(1)\, l_2^1(1) \quad 2 l_2^1(1)\, l_2^2(1) \ldots 2 l_2^1(1)\, l_2^n(1) \quad l_2^2(1)\, l_2^2(1)\, 2 l_2^2(1)\, l_2^3(1) \ldots l_2^n(1)\, l_2^n(1),\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
l_n^1(1)\, l_n^1(1) \quad 2 l_n^1(1)\, l_n^2(1) \ldots 2 l_n^1(1)\, l_n^n(1) \quad l_n^2(1)\, l_n^2(1)\, 2 l_n^2(1)\, l_n^3(1) \ldots l_n^n(1)\, l_n^n(1),\\
l_1^1(2)\, l_1^1(2) \quad 2 l_1^1(2)\, l_1^2(2) \ldots 2 l_1^1(2)\, l_1^n(2) \quad l_1^2(2)\, l_1^2(2)\, 2 l_1^2(2)\, l_1^3(2) \ldots l_1^n(2)\, l_1^n(2),\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
l_n^1(2)\, l_n^1(2) \quad 2 l_n^1(2)\, l_n^2(2) \ldots 2 l_n^1(2)\, l_n^n(2) \quad l_n^2(2)\, l_n^2(2)\, 2 l_n^2(2)\, l_n^3(2) \ldots l_n^n(2)\, l_n^n(2),\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
l_n^1(k)\, l_n^1(k) \quad 2 l_n^1(k)\, l_n^2(k) \ldots 2 l_n^1(k)\, l_n^n(k) \quad l_n^2(k)\, l_n^2(k)\, 2 l_n^2(k)\, l_n^3(k) \ldots l_n^n(k)\, l_n^n(k).
\end{array}\right\} \tag{10}$$

Непосредственно убеждаемся, что матрица M совпадает с матрицей, используемой в методе производных [4]. Из этого следует, что необходимые условия сходимости обобщенного метода согласования и метода производных совпадают.

Для получения достаточных условий необходимо получить общий вид ΔU_{n+1}

$$\begin{aligned}
\Delta U_{n+1} = \Delta U_0 &- [\tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1 \Delta U_0 L_1)_d L_1^{-1} + \tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2 \Delta U_0 L_2)_d L_2^{-1}] +\\
&+ [\tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2 \tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1 \Delta U_0 L_1)_d L_1^{-1} L_2)_d L_2^{-1} + \tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1 \tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2 \Delta U_0 L_2)_d L_2^{-1} L_1)_d L_1^{-1}] + \ldots\\
&+ (-1)^n \underbrace{[\ldots(\tilde{L}_1 \tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2 \tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1 \Delta U_0 L_1)_d L_1^{-1} L_2)_d L_2^{-1} L_1)_d \cdots}_{n} +
\end{aligned}$$

$$+\underbrace{\ldots(\tilde{L}_2\tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1\tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2\Delta U_0 L_2)_d L_2^{-1}L_1)_d L_1^{-1}L_2)_d\ldots]}_{n}+$$

$$+(-1)^{n+1}\underbrace{\ldots(\tilde{L}_1\Delta U_0 L_1)_d\ldots}_{n+1}. \qquad (11)$$

Достаточным условием сходимости полученного знакопеременного ряда является стремление к нулю его членов n-го порядка, например, первого слагаемого, имеющего вид

$$\ldots\tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1\tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2\tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1\Delta U_0 L_1)_d L_1^{-1}L_2)_d L_2^{-1}L_1)_d L_1^{-1}\ldots. \qquad (12)$$

Для второго слагаемого члена ряда n-го порядка рассмотрение аналогичное. Так как матрицы L_1 и L_2 неособенные, то к нулю должны стремиться элементы диагональной матрицы $(\ldots)_d$. Вводя обозначения $A=L_1^{-1}L_2$ и $B=L_2^{-1}L_1$, получим

$$(\ldots(\tilde{A}(\tilde{B}(\tilde{A}(L_1\Delta U_0 L_1)_d A)_d B)_d A)_d\ldots)_d. \qquad (13)$$

Вспоминая, что $\Delta\Lambda_1=(\tilde{L}_1\Delta U_0 L_1)_d$, запишем выражение (13) в координатной форме

$$\ldots(b_{i_3}^{i_4})^2(a_{i_2}^{i_3})^2(b_{i_1}^{i_2})^2(a_k^{i_1})^2\Delta\lambda_1^k=\ldots P_{i_2}^{i_4}P_k^{i_2}\Delta\lambda_1^k=(P)^l\,\overline{\Delta\Lambda}_1, \qquad (14)$$

где

$$P_j^i=(b_k^i)^2(a_j^k)^2=\frac{1}{|A|^2}(A_k^i)^2(a_j^k)^2, \qquad (15)$$

$\overline{\Delta\Lambda}_1$ — вектор с составляющими $\Delta\lambda_1^k$; $(\mathbf{P})^l\,\overline{\Delta\Lambda}_1$ — вектор, составляющие которого равны элементам диагональной матрицы (13). В дальнейшем для обозначения диагональной матрицы, составляющие которой собраны в вектор, введем обозначение, например, $E(\overline{\Delta\Lambda})=\Delta\Lambda$. В (15) использовано, что $B=A^{-1}$.

Для того чтобы вектор $(\mathbf{P})^l\,\overline{\Delta\Lambda}$ стремился к нулевому, для произвольного вектора $\overline{\Delta\Lambda}$ при $l\to\infty$ достаточно, чтобы собственные значения $\varkappa^i$ матрицы P были все по модулю меньше единицы. Стремление вектора к нулю является необходимым и достаточным условием стремления к нулю разности $\Delta U_{n+1}-\Delta U_n$. Таким образом, условие, чтобы собственные значения матрицы P, составленной из форм колебаний, были по модулю меньше единицы, является достаточным условием сходимости процесса (5).

Эти же условия являются необходимыми и достаточными для существования предельного выражения ΔU в виде

$$\Delta U=\lim_{n\to\infty}\Delta U_n=\Delta U_0-\tilde{L}_1^{-1}E((E-P)^{-1}\overline{\Delta\Lambda}_1)L_1^{-1}-\tilde{L}_2^{-1}E((E-P_1)^{-1}\overline{\Delta\Lambda}_2)L_2^{-1}+$$
$$+\tilde{L}_2^{-1}(\tilde{L}_2\tilde{L}_1^{-1}E((\mathbf{E}-\mathbf{P})^{-1}\overline{\Delta\Lambda}_1)L_1^{-1}L_2)_d L_2^{-1}+$$
$$+\tilde{L}_1^{-1}(\tilde{L}_1\tilde{L}_2^{-1}E((\mathbf{E}-\mathbf{P}_1)^{-1}\overline{\Delta\Lambda}_2)L_2^{-1}L_1)_d L_1^{-1}, \qquad (16)$$

где $(E-P)^{-1}$ — предел суммирования матричного ряда $E+P+P^2+\ldots+P^n+\ldots$, $(P_1)_j^i=(a_k^i)^2(b_j^k)^2$, а собственные значения матриц P и P_1 должны быть по модулю меньше единицы [5]. Полученное решение (16) удовлетворяет условиям (6) тождественно.

Достаточные условия для обобщенного метода согласования возможно получить подобным образом без каких-либо принципиальных трудностей.

Проведенное исследование показывает, что если даже выполнены необходимые и достаточные условия сходимости метода согласования, то скорость достижения устойчивого решения этим методом должна быть малой. В линейном приближении метод производных убирает возмущение в один шаг. В методе согласования в его настоящем виде это требует бесконечного числа шагов.

Литература

[1] Г. С. Коптев, В. М. Татевский. Вестн. МГУ, сер. хим., № 6, 3, 1966; Г. С. Коптев, Ю. Н. Панченко, В. М. Татевский, Ю. А. Пентин. Вестн. МГУ, сер. хим., № 1, 3, 1967; Г. С. Коптев, В. М. Татевский, Ю. Н. Панченко, Н. Ф. Степанов. Вестн. МГУ, сер. хим., № 3, 3, 1967; Г. С. Коптев, В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов. Вестн. МГУ, сер. хим., № 3, 86, 1967; Г. С. Коптев, Н. Ф. Степанов, В. М. Татевский. Вестн. МГУ, сер. хим., № 2, 9, 1968.

[2] Ю. Н. Панченко, Г. С. Коптев, Н. Ф. Степанов, В. М. Татевский. Опт. и спектр., *25*, 623, 1968.

[3] Л. С. Маянц, Б. С. Авербух. Структурная химия, *8*, 565, 1967.

[4] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, 1960.

[5] Ф. Р. Гантмахер. Теория матриц. Изд. «Наука», М., 1967.

Поступило в Редакцию 2 ноября 1970 г.