

«Мир», М.,

и спектр,

лекулярная

Изд. ЛГУ,

8. Изд.

1317, 1960.  
са, 18, 1337,

1969.

1971.

4. О. А. Оси-

оротков.

мая 1970 г.

УДК 539.194.01

## О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРЕМЫ КЭЛИ—ГАМИЛЬТОНА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГАРМОНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

*Н. К. Морозова, Н. Ф. Коваленко и В. П. Морозов*

В работе показано, что метод Фадини, основанный на применении теоремы Кэли—Гамильтона, не дает возможности определить полную совокупность гармонических силовых постоянных на основании знания геометрии и спектра основных частот колебаний только одной молекулы.

В течение последних лет появилась серия работ, посвященных новому методу расчета коэффициентов полной квадратичной потенциальной функции на основании только колебательных частот и геометрии одной молекулы без дополнительных данных.

Принципиальная основа этих работ состоит в следующем [1, 2]. Исходным является характеристический полином, записанный в форме

$$\lambda^n + C_{n-1}\lambda^{n-1} + C_{n-2}\lambda^{n-2} + \dots + C_1\lambda + C_0 = 0. \quad (1)$$

Коэффициенты  $C_i$ , входящие в (1), могут быть связаны с собственными значениями  $\lambda_i$  матрицы оператора колебаний  $D$  на основании теорем Виета [3, 4].

Далее на основании теоремы Кэли—Гамильтона [5]

$$D^n + C_{n-1}D^{n-1} + C_{n-2}D^{n-2} + \dots + C_1D + C_0E = 0 \quad (2)$$

получается система  $n^2$  алгебраических уравнений, которые могут быть применены, как полагает Фадини, для определения  $n^2$  элементов матрицы силовых постоянных  $K$  (условие симметричности матрицы  $K$  не используется).

Поскольку система уравнений, полученная из (2), является нелинейной относительно  $K_{ij}$  (или  $D_{ij}$ ), в [1, 2] предлагается процедура последовательных приближений для ее решения с предшествующей линеаризацией в окрестности подходящего нулевого приближения  $\bar{K}$ . Размышления Фадини о выборе нулевого приближения и обеспечения сходимости мы опускаем.

Переходим теперь к изложению нашей точки зрения. Очевидно, что наряду с матрицей  $D$  уравнению (2) будет удовлетворять и всякая матрица  $D'$ , подобная матрице  $D$ , т. е.

$$D' = T^{-1}DT, \quad (3)$$

где  $T$  — любая неособенная матрица.]

Действительно, так как

$$(D')^n = (T^{-1}DT)(T^{-1}DT) \dots (T^{-1}DT) = T^{-1}D^nT,$$

то, умножая в уравнении (2) все члены слева  $T^{-1}$ , а справа на  $T$ , мы получим

$$T^{-1}D^nT + C_{n-1}T^{-1}D^{n-1}T + \dots + C_1T^{-1}DT + C_0T^{-1}ET = 0,$$

т. е.

$$(D')^n + C_{n-1}(D')^{n-1} + C_{n-2}(D')^{n-2} + \dots + C_1 D' + C_0 E = 0. \quad (4)$$

Известно также [6], что одинаковые характеристические полиномы могут иметь матрицы и не являющиеся подобными.

Итак, оказывается, что уравнение (2) при фиксированных коэффициентах  $C_i$  удовлетворяется бесчисленным множеством не равных между собой матриц  $D$ ; следовательно, система  $n^2$  нелинейных алгебраических уравнений, которая может быть составлена на основании (2), является неопределенной, а это означает, что она не может содержать  $n^2$  независимых уравнений относительно  $n^2$  неизвестных  $K_{ij}$  (или  $D_{ij}$ ).

Можно показать, что не более  $n$  уравнений рассматриваемой системы могут быть применены для определения силовых постоянных.

Действительно, преобразование (3), которое переводит (2) в (4), можно записать так [6]

$$T^{-1}f(D)T = f(T^{-1}DT), \quad (5)$$

где  $f(D)$  — полином от матрицы.

Если теперь в качестве  $T$  выбрать матрицу ненормированных форм колебаний  $r$  [3], то преобразование матричного полинома (5) соответствует преобразованию системы  $n^2$  нелинейных уравнений в эквивалентную ей систему.

Принимая во внимание, что  $D'$  на основании (3) при применении матрицы форм  $r$  приводится к диагональному виду, получим из (4) только  $n$  соотношений между  $D'_{ij}$  и  $\lambda_k$ ; очевидно, что  $n^2 - n$  уравнений типа

$$D'_{ij} = \sum_{k,s=1}^n r_{ik}^{-1} D_{ks} r_{sj} = 0 \quad (i \neq j) \quad (6)$$

будут необходимы для определения  $n^2 - n$  неизвестных коэффициентов  $r_{ik}$  на каждом этапе последовательных приближений по силовым постоянным предшествующего приближения.

Проиллюстрируем сказанное на примере  $n=2$ . В этом случае на основании выражения (2) может быть составлена система  $n^2$  уравнений

$$D_{11}^2 + D_{12}D_{21} - pD_{11} + q = 0, \quad (7)$$

$$D_{11}D_{12} + D_{12}D_{22} - pD_{12} = 0, \quad (8)$$

$$D_{11}D_{21} + D_{21}D_{22} - pD_{21} = 0, \quad (9)$$

$$D_{12}D_{21} + D_{22}^2 - pD_{22} + q = 0, \quad (10)$$

где  $p = \lambda_1 + \lambda_2$ ,  $q = \lambda_1 \lambda_2$ .

Нетрудно видеть, что деление (8) на  $D_{12}$ , а (9) на  $D_{21}$  приводит эти два уравнения к виду

$$D_{11} + D_{22} = p. \quad (11)$$

Если теперь учесть (11) для (7) и (10), то мы получим их в одинаковой форме

$$D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = q. \quad (12)$$

Выражения (11) и (12) могут быть получены также из характеристического полинома на основании теоремы Виета.

Аналогичный результат был получен нами для  $n=3$ : система  $n^2$  уравнений, которая может быть составлена на основании теоремы Кэли—Гамильтона, оказывается эквивалентной системе  $n$  уравнений, получающейся при применении теоремы Виета.

Таким образом, система уравнений, которая может быть составлена на основании теоремы Кэли—Гамильтона при применении основных колебательных частот только одной молекулы, вообще говоря, является недостаточной. Это и объясняет несовпадение численных значений

силовых постоянных галоидометанов, рассчитанных методом Фадини и полученных при решении достаточных систем уравнений [7].

Необходимо отметить также, что развитие описанного здесь метода, данное Фадини в [8], идейно совпадает с методом экстремальных решений, предложенным Глоклером и Тунгом [9].

Заметим в заключение, что интересное обсуждение метода Фадини и аналогичных ему дано в работе Авербуха, Маянца, Шалтупера [10], а также Штрауса [11].

#### Литература

- [1] A. Fadini. *Z. angew. Math. und Mech.*, **44**, 1, 506, 1964.
- [2] W. Sawodny, A. Fadini, K. Bellein. *Spectrochim. Acta*, **21**, 995, 1965.
- [3] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [4] Л. С. Маянец. *Теория и расчет колебаний молекул*. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [5] Ф. Р. Гантмахер. *Теория матриц*. ГИТТЛ, М., 1954.
- [6] А. И. Мальцев. *Основы линейной алгебры*. ГИТТЛ, М.—Л., 1948.
- [7] S. Wait, R. Rader, T. Durnick. *J. Mol. Spectr.*, **29**, 494, 1969.
- [8] A. Fadini. *Z. Naturforsch.*, **21a**, 426, 484, 1966.
- [9] G. Glockler, Jo-Yun-Tung. *J. Chem. Phys.*, **73**, 388, 1945.
- [10] B. S. Averbukh, L. S. Mayants, G. B. Shaltuper. *J. Mol. Spectr.*, **30**, 310, 1969.
- [11] H. L. Strauss. *Annual Review of Phys. Chem.*, **19**, 419, 1968.

Поступило в Редакцию 17 марта 1970 г.