

частот: 405, 1068, 1235, 1464 см⁻¹. Понижение температуры приводит к перераспределению интенсивности в компонентах мультиплета спектра флуоресценции антрацена.

Детальное сравнение данных вибрационного анализа спектров излучения антрацена и бензофенона показывает, что 1) в спектре излучения данных веществ проявляются близкие частоты колебаний (табл. 2); 2) для спектров флуоресценции характерно одинаковое распределение интенсивности (0—0-полосы ослаблены, но проявляются сильные вибрационные максимумы).

Сходство спектрально-люминесцентных свойств антрацена и бензофенона прежде всего объясняется изоэлектронностью молекул этих соединений. Одинаковое распределение интенсивности в свою очередь свидетельствует о том, что конфигурация молекулы бензофенона в поликристаллическом толдуле приближается к плоской, при этом симметрия молекулы соответственно близка к *C*_{2v}, а не *C*₂. О деформации молекулы бензофенона в матрице из поликристаллического толдула свидетельствует некоторое изменение частот нормальных колебаний (табл. 1).

Литература

- [1] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников. ЖФХ, 40, 1154, 1966.
- [2] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 22, 735, 1967.
- [3] M. Batley, D. Reang. Chem. Phys. Lett., 2 (6), 1968.
- [4] Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 92, 740, 1967.
- [5] M. El-Sayed, G. Robinson. J. Chem. Phys., 34, 1840, 1961.
- [6] R. Shimada, L. Goodman. J. Chem. Phys., 43, 2027, 1965.
- [7] M. El-Sayed. J. Chem. Phys., 38, 2834, 1963.
- [8] A. Albrecht. J. Chem. Phys., 38, 354, 1963.
- [9] E. Lim, Y. Li, R. Li. J. Chem. Phys., 53, 2443, 1970.
- [10] D. McClure, P. Hanst. J. Chem. Phys., 23, 1772, 1955.
- [11] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 1, 523, 1956.
- [12] Y. Udagawa, T. Arumi, M. Ito. J. Chem. Phys., 49, 3764, 1968.
- [13] А. Г. Гаевский, В. Г. Расколдобько, А. Н. Файдыш. Опт. и спектр., 22, 232, 1967.
- [14] В. И. Мельник, М. И. Шпак. Опт. и спектр., 24, 610, 1970.
- [15] R. Lewis, J. Freeman. J. Molec. Spectr., 32, 24, 1969.
- [16] Д. Н. Шигорин, Н. А. Шеглова, Н. С. Докунихин. ДАН СССР, 137, 1416, 1961.
- [17] Г. М. Лобанова. Кристаллография, 13, 984, 1968.
- [18] R. Hoffman, J. Swenson. J. Phys. Chem., 74, 415, 1970.
- [19] M. S. Mather, C. A. Treurel, E. B. Bradley. Spectrochim. Acta, A26, 451, 1970.

Поступило в Редакцию 22 сентября 1971 г.

УДК 539.194.01

ДИСПЕРСИЯ ОШИБОК В ОПРЕДЕЛЕНИИ МАТРИЦЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ СИЛОВОГО ПОЛЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДОМ ВРАЩЕНИЯ

А. Ф. Васильев и Б. Н. Левинский

В работах [1, 2] был предложен метод вращения для определения силовых коэффициентов молекулы из экспериментальных данных. При этом частоты, средне-квадратичные амплитуды, вращательно-колебательные постоянные известны из эксперимента с некоторыми ошибками. Для обычно используемого метода производных [3] анализ ошибок определения коэффициентов силового поля был проведен в ряде работ [3, 4]. Цель настоящей работы — проведение анализа ошибок определения коэффициентов силового поля для метода вращений.

Мы исходим из точных формул [1]

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{вст.}} &= \bar{L}_{\text{вст.}}^{-1} \Lambda_1 L_{\text{вст.}}^{-1}, \\ \Sigma_{\text{вст.}} &= L_{\text{вст.}} \Delta \bar{L}_{\text{вст.}}, \\ \zeta_{\text{вст.}}^{\alpha} &= L_{\text{вст.}}^{-1} D^{\alpha} \bar{L}_{\text{вст.}}^{-1}, \\ \tau_{\alpha\beta\gamma\delta \text{ вст.}} &= \left(-\frac{1}{2} \left| I_{\alpha\alpha}^{\alpha} I_{\beta\beta}^{\beta} I_{\gamma\gamma}^{\gamma} I_{\delta\delta}^{\delta} \right| \right) \bar{A}_{\alpha\beta} \bar{L}_{\text{вст.}}^{-1} \Lambda_1^{-1} L_{\text{вст.}}^{-1} A_{\gamma\delta}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где форма колебаний $L_{1\text{ист.}}$ основной молекулы представима в виде $L_{1\text{ист.}} = L_1 \times C$, L_1 — матрица, удовлетворяющая условию $L_1 \times \tilde{L}_1 = T_1^{-1}$, а C — ортогональная матрица. Кроме того, в методе вращений [1] было использовано представление ортогональной матрицы $C = \exp \Psi$, где Ψ — кососимметричная матрица углов вращения.

Для решения задачи используем метод наименьших квадратов [5], минимизирующий сумму M относительно углов вращения Ψ

$$M = \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^n \frac{1}{D(\lambda_i^{(j)})} (\lambda_{i\text{эксп.}}^{(j)} - \lambda_{i\text{расч.}}^{(j)})^2 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{D(\Sigma_{ii})} (\Sigma_{ii\text{эксп.}} - \Sigma_{ii\text{расч.}})^2 +$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{D(\zeta_{ij}^{\alpha})} (\zeta_{ij\text{эксп.}}^{\alpha} - \zeta_{ij\text{расч.}}^{\alpha})^2 +$$

$$+ \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^3 \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{D(\tau_{ij\alpha\beta\gamma\delta})} (\tau_{ij\alpha\beta\gamma\delta\text{эксп.}} - \tau_{ij\alpha\beta\gamma\delta\text{расч.}})^2, \quad (2)$$

где $\lambda_{i\text{эксп.}}^{(j)}$, $\Sigma_{ii\text{эксп.}}$, $\zeta_{ij\text{эксп.}}^{\alpha}$, $\tau_{ij\alpha\beta\gamma\delta\text{эксп.}}$ — экспериментальные значения величин; $D(\lambda_i^{(j)})$, $D(\Sigma_{ii})$, $D(\zeta_{ij}^{\alpha})$, $D(\tau_{ij\alpha\beta\gamma\delta})$ — дисперсии соответствующих экспериментальных величин; $\lambda_{i\text{расч.}}^{(j)}$, $\Sigma_{ii\text{расч.}}$, $\zeta_{ij\text{расч.}}^{\alpha}$, $\tau_{ij\alpha\beta\gamma\delta\text{расч.}}$ — точные выражения (вообще говоря, нелинейные) через матрицу углов вращения Ψ .

Как ранее было отмечено [1], в предложенном методе используемая в расчете частота основной молекулы всегда точно совпадает с экспериментальной, что должно привести к смещенным оценкам средних значений.

Как известно [5], для нелинейной зависимости расчетных величин от параметров в методе наименьших квадратов решение, минимизирующее M (2), ищется с помощью итерационного процесса, описанного в работе [1], на каждом шаге которого проводится линеаризация

$$\left. \begin{aligned} \lambda_i^{(2)\text{расч.}} &= \lambda_i^{(2)} + \tilde{I}_i^{(2)} \tilde{L}_1^{-1} (\Psi \Lambda_1 - \Lambda_1 \Psi) L_1^{-1} \tilde{I}_i^{(2)}, \\ \lambda_i^{(k)\text{расч.}} &= \lambda_i^{(k)} + \tilde{I}_i^{(k)} \tilde{L}_1^{-1} (\Psi \Lambda_1 - \Lambda_1 \Psi) L_1^{-1} \tilde{I}_i^{(k)}, \\ \Sigma_{ii\text{расч.}} &= \Sigma_{ii} + I_{ii}^{im} (\Psi \Lambda - \Lambda \Psi)_{ml} I_i^l, \\ \zeta_{\alpha\text{расч.}} &= \zeta^{\alpha} + (\zeta^{\alpha} \Psi - \Psi \zeta^{\alpha}), \\ \tau_{\alpha\beta\gamma\delta\text{расч.}} &= \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} + \left(-\frac{1}{2} I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e \right) A_{\alpha\beta} \tilde{L}_1^{-1} (\Psi \Lambda_1^{-1} - \Lambda_1^{-1} \Psi) L_1^{-1} A_{\gamma\delta}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Входящие в формулу (3) величины Σ_{ii} , ζ^{α} , $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ получаются из (1) подстановкой матрицы форм колебаний L_1 ; I_i^{ij} — элементы матрицы L_1 и по индексам m и l идет суммирование. Частоты $\lambda_i^{(k)}$ и соответствующие вектора форм колебаний $\tilde{I}_i^{(k)}$ получаются из уравнений для частот и форм колебаний изотопозамещенных молекул: $T_k^{-1} U L_k = L_k \Lambda_k$, где U получено из (1) подстановкой форм колебаний L_1 .

Выбор конкретных физических моделей силовых полей, соответствующих различным физическим гипотезам о силах, действующих в молекуле при ее деформации, например, модели Юри—Бредли, может приводить к зависимостям между различными силовыми коэффициентами вида

$$\sum_{(ij)} \alpha_{ij}^{\rho} U_{ij\text{расч.}} = 0, \quad \rho = 1, 2, \dots, p, \quad (4)$$

где p — число связей, сумма взята по некоторому набору матричных элементов (ij) , линеаризация в (4) проводится подстановкой выражения

$$U_{\text{расч.}} = U + \tilde{L}_1^{-1} (\Psi \Lambda_1 - \Lambda_1 \Psi) L_1^{-1}. \quad (5)$$

Для применения формального аппарата метода наименьших квадратов произведем переобозначения. Все экспериментальные данные, стоящие в выражении для суммы M (2), формально рассмотрим как компоненты вектора ϵ_i эксп., соответствующие расчетные величины $-\epsilon_i$ расч. и дисперсии $D(\epsilon_i)$, где $\epsilon_i = \lambda_i^{(2)}$ для $1 \leq i \leq n$, $\epsilon_i = \lambda_{i-n}^{(3)}$ для $n+1 \leq i \leq 2n$ и так далее. Все $n(n-1)/2$ компоненты кососимметричной матрицы n -го порядка Ψ_{pq} с $q > p$ мы запишем в виде столбца Ψ_s , где введено однозначное соответствие $\Psi_{pq} \sim \Psi_s$ с $s = q - p(p+1)/2 + 3(p-1)$. В дальнейшем будет использована также векторная запись экспериментальных данных $\bar{\epsilon}$ и углов вращения $\bar{\Psi}$.

Вводя обозначение матрицы $L_1^{-1} = D$, перепишем формулы (3), например, для $1 \leq i \leq n$ в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i \text{ расч.}} - \varepsilon_i &= \lambda_i^{(2) \text{ расч.}} - \lambda_i^{(2)} = \tilde{\mathbf{I}}_2^{(i)} \tilde{L}_1^{-1} (\Psi \Lambda_1 - \Lambda_1 \Psi) L_1^{-1} \mathbf{I}_2^{(i)} = \\ &= \sum_{p, q, s, k=1}^n l_2^{(i) s} d_{ps} (\Psi \Lambda_1 - \Lambda_1 \Psi)_{pq} d_{qk} l_2^{(i) k} = \\ &= \sum_{p>q}^n \sum_{s, k=1}^n l_2^{(i) s} (d_{ps} d_{qk} + d_{qs} d_{pk}) l_2^{(i) k} (\lambda_p^{(1)} - \lambda_q^{(1)}) \Psi_{pq} = \sum_{j=1}^{n(n-1)/2} A_{ij} \Psi_j, \end{aligned} \quad (6)$$

где $l_2^{(i) s}$ — компоненты вектора форм колебаний изотопозамещенной молекулы $\mathbf{I}_2^{(i)}$, а для элементов матрицы A имеем выражение для $1 \leq i \leq n$

$$A_{ij} = \sum_{s, k=1}^n l_2^{(i) s} (d_{ps} d_{qk} + d_{qs} d_{pk}) l_2^{(i) k} (\lambda_p^{(1)} - \lambda_q^{(1)}). \quad (7)$$

Аналогично производим переобозначения и находим выражения элементов матрицы A для остальных i .

Таким образом, получаем выражение для линейризованных расчетных величин в векторной форме

$$\bar{\varepsilon}_{\text{расч.}} = \bar{\varepsilon} + A \bar{\Psi}. \quad (8)$$

В результате переобозначения сумма M (2) запишется в линейном виде

$$M = \sum_{i=1}^{l-n} \frac{1}{D(\varepsilon_i)} (\varepsilon_i \text{ эксп.} - \varepsilon_i \text{ расч.})^2 = \sum_{i=1}^{l-n} \sum_{j=1}^{n(n-1)/2} W_{ii} (\Delta \varepsilon_i - A_{ij} \Psi_j)^2, \quad (9)$$

где l — общее число экспериментальных данных, $\Delta \varepsilon_i = \varepsilon_i \text{ эксп.} - \varepsilon_i$ и введена диагональная матрица дисперсий экспериментальных данных $W^{-1} = \| D(\varepsilon_i) \delta_{ij} \|$.

Аналогично производя векторные переобозначения в (4), получаем линейризованные уравнения связи в векторном виде

$$Q \bar{\Psi} = \bar{Z}. \quad (10)$$

Выражение углов вращения, минимизирующее (9) с учетом наложенных на углы вращения связей (10), имеет вид

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_1 + (\bar{Z} - Q \bar{\Psi}_1)' (Q (A W A)^{-1} Q)^{-1} Q (A W A)^{-1}, \quad (11)$$

где

$$\bar{\Psi}_1 = (A W A)^{-1} A W \bar{\Delta \varepsilon} \quad (12)$$

и введено обозначение \bar{V}' для строки, составленной из компонент вектора \bar{V} . В случае отсутствия связей выражение для углов вращения упрощается

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_1. \quad (13)$$

В частном случае, когда число экспериментальных данных в (3) совпадает с числом неизвестных углов вращения, матрица A будет квадратной неособенной матрицей и формула (13) принимает естественный вид

$$\bar{\Psi} = A^{-1} \bar{\Delta \varepsilon}. \quad (14)$$

Эти выражения углов вращения используются при вычислениях по итерационной схеме, описанной в работе [1].

Для вычисления дисперсии ошибок коэффициентов силового поля запишем выражение полного дифференциала матрицы U

$$\Delta U = \tilde{L}_1^{-1} \Delta \Lambda_1 L_1^{-1} + \tilde{L}_1^{-1} (\Psi \Lambda_1 - \Lambda_1 \Psi) L_1^{-1}. \quad (15)$$

Раскрывая (15) по компонентам и используя запись углов вращения в виде столбца, перепишем

$$\begin{aligned} \Delta U_{ij} &= \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k^{(1)} d_{ki} d_{kj} + \sum_{l < m}^n (d_{li} d_{mj} + d_{mi} d_{lj}) (\lambda_m^{(1)} - \lambda_l^{(1)}) \Psi_{ml} = \\ &= \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k^{(1)} d_{ki} d_{kj} + \sum_{p=1}^n C_{ij}^p \Psi_p \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$C_{ij}^p = (d_{li} d_{mj} + d_{mi} d_{lj}) (\lambda_m^{(1)} - \lambda_l^{(1)}). \quad (17)$$

Для дисперсии коэффициентов силового поля получаем окончательно выражение через дисперсии частот основной молекулы и дисперсии углов вращения

$$D(U_{ij}) = \sum_{k=1}^n (d_{ki}d_{kj})^2 D(\lambda_k^{(1)}) + \sum_{p=1}^2 (C_{ij}^p)^2 D(\Psi_p). \quad (18)$$

Дисперсии углов вращения мы находим как дисперсии ошибок метода наименьших квадратов, при этом матрица A в формулах для дисперсий получается подстановкой в (7) форм колебаний L_1, \dots, L_k , полученных в результате окончания итерационного процесса.

Отметим, что наличие смещенных оценок для средних значений должно приводить к увеличению минимальной взвешенной суммы квадратов остатков M . Этот факт можно учесть, беря дисперсии $\hat{D}(\bar{\epsilon})$, отличающиеся множителем σ^2 от экспериментальных W^{-1}

$$\hat{D}(\bar{\epsilon}) = \sigma^2 W^{-1}, \quad (19)$$

и оценивая параметр σ^2 методами математической статистики.

При наличии связей для матрицы дисперсии углов вращения получаем простое выражение [5]

$$D(\bar{\Psi}) = \sigma^2 [(AWA)^{-1} - (AWA)^{-1} \tilde{Q} (Q(AWA)^{-1} \tilde{Q}^{-1})^{-1} Q(AWA)^{-1}], \quad (20)$$

где для параметра σ^2 имеет место оценка

$$\sigma^2 = \frac{\bar{V}'W\bar{V} + (\bar{Z} - Q\bar{\Psi}_1)' (Q(AWA)^{-1} \tilde{Q}^{-1})^{-1} (\bar{Z} - Q\bar{\Psi}_1)}{l - n - \frac{n(n-1)}{2}} \quad (21)$$

и $\bar{V} = \bar{\Delta s} - A\bar{\Psi}$ -- вектор остатков.
В случае отсутствия связей

$$D(\bar{\Psi}) = \sigma^2 (AWA)^{-1}, \quad (22)$$

где

$$\sigma^2 = \frac{(\bar{V}'W\bar{V})}{l - n - \frac{n(n-1)}{2}}. \quad (23)$$

В случае равенства числа экспериментальных данных числу углов вращения выражение (22) остается справедливым, но необходимо взять $\sigma^2=1$.

Подставляя (20) или (22) в (18), находим дисперсии коэффициентов силового поля в методе вращений. На основе формул предыдущей работы и настоящего сообщения пишется программа для расчета обратной спектроскопической задачи.

Литература

- [1] А. Ф. Васильев, Б. Н. Левинский. Опт. и спектр., 2, 259, 1970.
- [2] S. Tompa, J. Pliva. J. Mol. Spectr., 21, 362, 1966.
- [3] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [4] D. E. Mann, J. H. Meal, L. Fano, T. Shimanouchi. J. Chem. Phys., 27, 43, 1957; J. Overend, J. R. Scherer. J. Chem. Phys., 32, 1289, 1960; 33, 446, 1960; I. M. Mills, J. Aldous. Spectrochim. Acta, 18, 1073, 1962; 19, 1567, 1963.
- [5] Д. Худсон. Статистика для физиков. Изд. «Мир», М., 1970.

Поступило в Редакцию 6 октября 1971 г.