УДК 539.194.01

# О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ МАТРИЦ В ТЕОРИИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

*Н. К. Морозова, А. А. Дышлис* и *В. П. Морозов*

Предложен метод отбора из-за ограничений по симметрии ненулевых коэффициентов в ангармонической части колебательного потенциала, представленного в виде ряда по естественным колебательным координатам.

Напишем ангармонический потенциал (АП) многоатомной молекулы в следующем виде:

$$V=\frac{1}{2!}\sum_{i,\,j} f_{ij}q_iq_j+\frac{1}{3!}\sum_{i,\,j,\,k} f_{ijk}q_iq_jq_k+\frac{1}{4!}\sum_{i,\,j\,\,k,\,l} f_{ijkl}q_iq_jq_kq_l, \tag{1}$$

где $q_i$ — колебательные координаты молекулы, $f_{ij}$, $f_{ijk}$, $f_{ijkl}$ (обобщенное обозначение $f_{ij,\,k,\,l}$) — потенциальные постоянные.

Функция $V$ должна обладать двумя свойствами симметрии: 1) инвариантностью по отношению к коммутации координат (перестановочная симметрия); 2) инвариантностью по отношению к операциям симметрии, составляющим группу, к которой относится данная молекула (пространственная симметрия). Эти свойства АП приводят к тому, что в (1) появляется большое количество подобных слагаемых.

Таким образом, задача написания функции $V$ для данной молекулы сводится к выяснению вида существенно различных коэффициентов и их числа. Обычно эта задача решается на основании геометрических и физических соображений относительно каждого коэффициента $f_{ij,\,k,\,l}$, сравнения его с другими коэффициентами и выделения основных типов взаимодействий, но рассмотреть, например, $\sim$11 000 коэффициентов для тетраэдрических гидридов уже непросто и необходимость построения более рациональной процедуры становится очевидной.

Такая процедура может быть построена при применении метода пространственных (многомерных) матриц [1].

Введем в соответствии с [1] основные определения, необходимые в дальнейшем.

Любая система из $n_1\cdot n_2\cdot\ \ldots\ \cdot n_p$ элементов $f_{i_1i_2i_3\ldots i_p}$ ($i_\alpha=1, 2, \ldots, n_\alpha$, $\alpha=1, 2, \ldots, p$) некоторого числового поля $P$, расположенных в точках $p$-мерного пространства, определяемых координатами $i_1, i_2, \ldots, i_p$, образуют $p$-мерную матрицу размеров $n_1\times n_2\times\ldots\times n_p$ над $P$.

В дальнейшем мы будем рассматривать $p$-мерные матрицы $n$-го порядка над $P$

$$F=\|f_{i_1i_2\ldots i_p}\|\ (i_1, i_2, \ldots, i_p=1, 2, \ldots, n), \tag{2}$$

содержащие $n^p$ элементов ($n_1=n_2=\ldots=n_p=n$).

Совокупность элементов матрицы (2) с фиксированным значением $\bar{i}_\alpha$ индекса $i_\alpha$ $(1\leqslant\alpha\leqslant p)$ образует сечение (простое) ориентации $(i_\alpha)$, являющееся $(p-1)$-мерной матрицей $n$-го порядка

$$\|f_{i_1i_2\ldots i_{\alpha-1}\bar{i}_\alpha i_{\alpha+1}\ldots i_p}\|\ (i_1, i_2, \ldots, i_{\alpha-1}, i_{\alpha+1}, \ldots, i_p=1, 2, \ldots, n).$$

Аналогично может быть определено двукратное сечение ориентации $(i_\alpha, i_\beta)$, являющееся $(p-2)$-мерной матрицей $n$-го порядка, а также $m$-кратное сечение ориентации $(i_{\alpha_1}, i_{\alpha_2}, \ldots, i_{\alpha_m})$, являющееся $(p-m)$-мерной матрицей $n$-го порядка. Таким образом, $m$-кратное сечение можно назвать $(p-m)$-мерным сечением.

Пользуясь двумерными сечениями, можно написать матрицу (2) в виде квадратной (для четных $p$) или прямоугольной (для нечетных $p$) таблицы; двумерные сечения при этом отделяются друг от друга вертикальными и горизонтальными чертами.

Например, матрица (2) при $p=4$, $n=2$ с помощью сечений ориентации $(i_3, i_4)$ может быть записана в виде квадрата (3, а)

$$\| f_{i_1 i_2 i_3 i_4} \| = \left\| \begin{array}{cc|cc} f_{1111} & f_{1211} & f_{1112} & f_{1212} \\ f_{2111} & f_{2211} & f_{2112} & f_{2212} \\ \hline f_{1121} & f_{1221} & f_{1122} & f_{1222} \\ f_{2121} & f_{2221} & f_{2122} & f_{2222} \end{array} \right\| \underset{\downarrow\downarrow\; i_1\, i_3}{\overset{\longrightarrow i_2}{\longrightarrow i_4}} \left\| \begin{array}{cc|c} f_{1111} & f_{1211} & \\ & f_{2211} & f_{2212} \\ \hline & & \\ & & f_{2222} \end{array} \right\|, \qquad (3)$$

(а) (б)

где стрелки указывают направление, в котором возрастают соответствующие индексы.

Построение матриц высоких размерностей мы предлагаем проводить методом «обрастания» матриц низких размерностей, сущность которого состоит в следующем. Путем добавления к индексам $l$-мерной матрицы $(l+1)$-го индекса $i_{l+1}$, принимающего последовательно значения $1, 2, \ldots, n$, мы получаем $n$ $l$-мерных сечений $(l+1)$-мерной матрицы, в каждом из которых последний индекс постоянен, причем, если $(l+1)$ нечетно, то записываем эти сечения по горизонтали. Если же $(l+1)$ четно, то располагаем $l$-мерные сечения тоже по горизонтали, предварительно записав их так, чтобы $(l-1)$-мерные сечения $l$-мерных сечений, соответствующие фиксированным $i_l$, $i_{l+1}$, располагались в $l$-мерных сечениях по вертикали. Заметим, что операция «обрастания» однозначно определяет запись пространственной матрицы.

Многомерная матрица называется симметрической относительно двух индексов, если каждые два элемента ее, получающиеся один из другого перестановкой этих индексов, одинаковы. Если симметрия имеет место по всем индексам, то матрицу будем называть просто симметрической. Запишем теперь (1) в виде

$$V = \frac{1}{2!} V_2 + \frac{1}{3!} V_3 + \frac{1}{4!} V_4, \qquad (4)$$

где $V_2$, $V_3$, $V_4$ — квадратичная, кубическая и квартичная формы соответственно. Поставим далее в соответствие кубической и квартичной формам трехмерную и четырехмерную пространственные матрицы так же, как квадратичной форме ставится в соответствие двумерная квадратная матрица. Поскольку формы $V_3$ и $V_4$ должны удовлетворять требованию перестановочной симметрии, то соответствующие матрицы должны быть симметрическими, т. е. обладать следующими свойствами: 1) каждое двумерное сечение будет симметрической матрицей вследствие перестановочности индексов $i_1$ и $i_2$; 2) сечения, симметрично расположенные относительно главной диагонали плоской развертки $p$-мерной матрицы (при $p=4$), переходят друг в друга при перестановке индексов $i_3$ и $i_4$; 3) перестановка индексов $i_1$ и $i_4$ индуцирует в каждой паре клеток данной горизонтали по одной одинаковой строке (перестановка $i_1$ и $i_3$ — по одинаковой строке в каждой паре клеток данной вертикали при $p=4$ и соответственно горизонтали при $p=3$).

Теперь задача определения вида и числа существенно различных $f_{ij,k,l}$ в функции $V$, обладающей перестановочной симметрией, решается следующим образом: 1) отбрасываются все клетки, лежащие ниже главной диагонали плоской развертки (при $p=4$); 2) в оставшихся клетках отбрасываются все элементы, лежащие ниже главной диагонали сечения; 3) в полученных треугольных матрицах выбрасываются верхние строки — в слоях второй вертикали вычеркивается одна строка, третьей вертикали — две и т. д.

Оставшиеся элементы и являются существенно различными [см., например, (3, б)].

Введем теперь две операции ($\cdot$ и $*$). Умножение ($\cdot$) пространственной матрицы на двумерную слева (справа): пространственную матрицу записываем в соответствии с операцией «обрастания» и двумерные сечения, получившиеся в результате такой записи, умножаем слева (справа) на двумерную матрицу по обычному правилу. Результат умножения записывается на месте соответствующего сечения. По такому же правилу производится умножение пространственной матрицы на одномерные матрицы в случае, если двумерные сечения можно умножать на одномерные матрицы. Умножение ($*$): по-прежнему пространственную матрицу записываем в соответствии с операцией «обрастания» и $(p-2)$-мерные сечения, получившиеся при такой записи, обозначаем в виде $C_{ij}$, где $i$ — номер горизонтальной полосы, а $j$ — номер вертикальной полосы, в которых находится сечение. В результате пространственная матрица будет записана в виде двумерной матрицы, которую умножаем по обычному правилу слева (справа) на данную плоскую матрицу, а затем возвращаемся к прежней записи $n$-мерной матрицы. В тех случаях, когда $p \leqslant 2$, умножение ($\cdot$) и умножение ($*$) сводятся к обычному правилу умножения матриц.

Умножение пространственных матриц можно определить по-разному: целесообразность введенных правил состоит в том, что с их помощью кубические и квартичные формы можно записать компактно в виде матричных произведений; линейные преобразования кубической и квартичной форм будут осуществляться как преобразования соответствующих матриц.

Теперь можно записать кубическую и квартичную формы в следующем виде:

$$V_3 = (\tilde{q} \cdot \|f_{ijk}\| \cdot q) * q = (\tilde{q} \cdot F_3 \cdot q) * q, \tag{5}$$

$$V_4 = \tilde{q} * (\tilde{q} \cdot \|f_{ijkl}\| \cdot q) * q = \tilde{q} * (\tilde{q} \cdot F_4 \cdot q) * q. \tag{6}$$

Если использовать (3, а) и взять $q = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}$ и $\tilde{q} = (q_1, q_2)$, то умножение ($\cdot$) можно проиллюстрировать следующим выражением:

$$\tilde{q} \cdot \|f_{ijkl}\| \cdot q = \tilde{q} \cdot \left\| \begin{array}{c|c} F_{11} & F_{12} \\ \hline F_{21} & F_{22} \end{array} \right\| \cdot q = \left\| \begin{array}{c|c} \tilde{q}F_{11}q & \tilde{q}F_{12}q \\ \hline \tilde{q}F_{21}q & \tilde{q}F_{22}q \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{c|c} \Phi_{11} & \Phi_{12} \\ \hline \Phi_{21} & \Phi_{22} \end{array} \right\|. \tag{7}$$

Здесь сечения $\Phi_{kl}$ — квадратичные формы от переменных $q_1$ и $q_2$ с матрицами $F_{kl}$, которые в свою очередь являются двумерными сечениями матрицы (3, а). Операция умножения ($*$) матрицы (7) слева и справа на матрицу $q$ дает соответствующую квартичную форму

$$\tilde{q} * (\tilde{q} \cdot F_4 \cdot q) * q = (q, \ q_2) * \left\| \begin{array}{c|c} \Phi_{11} & \Phi_{12} \\ \hline \Phi_{21} & \Phi_{22} \end{array} \right\| * \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix} = \Phi_{11}q_1^2 + \Phi_{12}q_1q_2 + \Phi_{21}q_2q_1 + \Phi_{22}q_2^2. \tag{8}$$

Рассмотрим теперь линейное преобразование к новым переменным

$$q = C\xi, \ \ (q = S_t q') \tag{9}$$

с ортогональной матрицей $C\,(S_t)$. Можно доказать, что матрицы кубической и квадратичной форм в новых переменных могут быть записаны следующим образом:

$$F_3^{(\xi)} = (C^{-1} \cdot F_3^{(q)} \cdot C) * C, \tag{10}$$

$$F_4^{(\xi)} = C^{-1} * (C^{-1} \cdot F_4^{(q)} \cdot C) * C. \tag{11}$$

Если $C$ определить в соответствии с [2] как матрицу преобразования к координатам симметрии, то (10) и (11) дают матрицы кубической и квартичной форм в координатах симметрии. Если $C=S_t$ — матрица производящего оператора симметрии ($t=1$, 2), то требование инвариантности АП по отношению к $S_t$ можно записать в виде

$$(S_t^{-1} \cdot F_3 \cdot S_t) * S_t = F_3, \tag{12}$$

$$S_t^{-1} * (S_t^{-1} \cdot F_4 \cdot S_t) * S_t = F_4. \tag{13}$$

В пространстве естественных координат матрица $S_t$ в каждой строке и каждом столбце имеет лишь один отличный от нуля элемент, равный единице, поэтому ее действие сводится к перестановке местами сечений различных размерностей. Сравнение левой и правой части равенств (12) и (13) позволяет определить вид $V_3$ и $V_4$, удовлетворяющих требованию пространственной симметрии.

Нетрудно понять, что можно построить аналогичные выражения для перехода к нормальным координатам.

Заметим в заключение, что до настоящего времени в теории преобразований ангармонического потенциала применялся главным образом аппарат тензорной алгебры. Мы хотели бы отметить следующие преимущества матричной техники по сравнению с тензорной: 1) матричная техника является основной в решении колебательных задач в приближении гармонического осциллятора и приведение теории ангармонического осциллятора к языку матриц сообщало бы единство аппарату теории колебаний молекул; 2) матричная процедура преобразований АП, по нашему мнению, легче программируется для ЭВМ и требует меньших затрат машинного времени.

### Литература


[1] Н. П. Соколов. Введение в теорию многомерных матриц. «Наукова думка», Киев, 1972.

[2] Н. К. Морозова, В. П. Морозов. ДАН СССР, *161*, 817, 1965; *182*, 538, 1968.


Поступило в Редакцию 11 июня 1976 г.