

ла от электронных ЦО ($g < 2,0023$) дает основание предполагать, что в исследованных стеклах вероятность захвата электронов ионами Fe^{3+} больше, чем катионами щелочных и щелочно-земельных элементов, обладающих меньшей электроотрицательностью. Возможной причиной такой ситуации может быть более близкое расположение ионов железа к немостиковым атомам кислорода, чем более «крупногабаритных» ионов Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Таким образом, проведенное исследование показывает, что и в многокомпонентных стеклах при УФ облучении возможно эффективное фотовосстановление трехвалентных ионов железа, приводящее к увеличению светопропускания в спектральной области 210—270 нм. Полученные результаты могут быть полезны при разработке увиолевых стекол с повышенной прозрачностью для УФ излучения.

Summary

It has been found that solarization of the $SiO_2-MgO-CaO-BaO-Na_2O-K_2O$ system uviolet under ultraviolet radiation at $\lambda > 230$ nm is accompanied by a substantial (up to 20%) increase of light transmission within the spectral region of 210÷270 nm. Based on the EPR spectra analysis, it has been established that such bleaching is due to the photoreduction of impurity trivalent iron ions to the bivalent state.

Литература

1. Глебов Л. Б., Попова Л. Б., Толстой М. Н.— Тез. докл. III всесоюз. симпозиума «Оптические и спектральные свойства стекол». Л., 1974, с. 174—175.
2. Щетинин Н. М.— Светотехника, 1971, № 12, с. 12—13.
3. Глебов Л. Б., Лунтер С. Г., Попова Л. Б. и др.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 1, с. 87—91.
4. Brown G. J.— Mater. Sci., 1975, v. 10, N 9, p. 1481—1486.
5. Любимов М. Л., Спан металла со стеклом.— М.: Энергия, 1968.—280 с.
6. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.— М.: Наука, 1982, с. 365—366.
7. Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М. Радиационные эффекты в стеклах.— М.: Энергоиздат, 1982.— 184 с.

Поступило в редакцию 30.05.83.

УДК 535.566

С. В. Краснощеков, Ю. Н. Панченко, Л. В. Христенко,
В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин

АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЯ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ АМПЛИТУД КОЛЕБАНИЙ НА ЭВМ

Впервые среднеквадратичные амплитуды колебаний — молекулярные параметры, определяемые в электронографическом и спектральном методах исследования строения молекул [1], обсуждались в работах [2—4]. По методам вычисления среднеквадратичных амплитуд колебаний был опубликован обзор [5].

Матрицу среднеквадратичных амплитуд Σ_R определяют [1] как

$$\Sigma_R = L_R \delta L_R^+, \quad (1)$$

где L_R — матрица собственных векторов, получаемая при решении векового уравнения [6], записанного в базисе внутренних естественных координат R :

$$G_R F_R L_R = L_R \Lambda. \quad (2)$$

Здесь G_R — матрица кинематических коэффициентов; F_R — матрица силовых постоянных; Λ — диагональная матрица частотных параметров.

Элементы диагональной матрицы δ рассчитываются по формуле [7]

$$\delta_i = (h/8\pi^2 c \omega_i) \operatorname{cth}(h c \omega_i / 2kT), \quad (3)$$

в которой ω_i — колебательная частота в см^{-1} , а T — абсолютная температура. Значение среднеквадратичной амплитуды колебания, соответствующей паре валентно-связанных атомов, равно квадратному корню из соответствующего диагонального элемента матрицы Σ_R .

Для получения среднеквадратичных амплитуд колебаний всевозможных межатомных расстояний необходимо осуществить преобразование к набору внутренних координат d , соответствующему изменениям всех межатомных расстояний

$$d = TR. \quad (4)$$

В координатах d матрица среднеквадратичных амплитуд представлена [5, 8—11] как

$$\Sigma_d = T \Sigma_R T^+. \quad (5)$$

Элементы матрицы T зависят от структурных параметров молекулы и могут быть вычислены по рекуррентным формулам [1]. Однако на практике такая процедура оказывается громоздкой и неудобной, особенно при численных расчетах больших молекул.

Возможен иной путь вычисления элементов матрицы T . Наборы внутренних координат d и R связаны с набором смещений атомов в декартовой системе координат X линейными преобразованиями

$$d = B_d X \quad (6)$$

и

$$R = B_R X. \quad (7)$$

Подставляя выражения для d и R в уравнение (4), получим

$$B_d = T B_R. \quad (8)$$

Умножая это уравнение справа на матрицу A_R , определяемую соотношением $B_R A_R = E$, получим

$$B_d A_R = T. \quad (9)$$

Для нахождения матрицы A_R воспользуемся соотношением для матрицы G_R [12, 13]:

$$G_R = B_R m^{-1} B_R^+. \quad (10)$$

Умножая это уравнение справа на матрицу G_R^{-1} и слева на матрицу A_R , получим [14]

$$A_R = m^{-1} B_R^+ G_R^{-1}. \quad (11)$$

Таким образом, выражение для матрицы T можно записать в виде

$$T = B_d m^{-1} B_R^+ G_R^{-1}. \quad (12)$$

Комбинируя уравнения (1), (5), (12), получаем итоговую формулу, определяющую матрицу Σ_d

$$\Sigma_d = B_d m^{-1} B_R^+ G_R^{-1} L_R \delta L_R^+ G_R^{-1} B_R m^{-1} B_d^+. \quad (13)$$

Если ввести обозначение $V = B_d m^{-1} B_R^+$ и воспользоваться соотношением $L_R^{-1} = L_R^+ G_R^{-1}$, получим

$$\Sigma_d = V (L_R^{-1})^+ \delta (L_R^{-1}) V. \quad (14)$$

Эта формула предлагается в качестве основной в работах [5, 8—11]. Для ее практического использования необходимо провести операции обращения несимметрической матрицы L_R и вычислить элементы матрицы V , свойства которой подробно рассмотрены в работе [5]. Использование выражения (14) позволяет избежать необходимости расчетов по рекуррентным формулам [1] и проводить вычисления с помощью микрокалькуляторов по табулированным выражениям для элементов матрицы V [5].

Как известно, выражение для смещений атомов в декартовых координатах при нормальных колебаниях дается формулой [14]

$$x = m^{-1} B_R^+ G_R^{-1} L_R. \quad (15)$$

При использовании этого уравнения соотношение (13) запишется в виде

$$\Sigma_d = B_d x \delta x + B_d^+. \quad (16)$$

В работах [15, 16] приведена формула, аналогичная соотношению (16). При этом матрица D [15, 16] с точностью до обозначения совпадает с матрицей B_d формулы (16).

Для расчета среднеквадратичных амплитуд на ЭВМ целесообразнее воспользоваться следующей записью формулы (13):

$$\Sigma_d = B_d A_R \Sigma_R A_R^+ B_d^+. \quad (17)$$

Предлагаемый подход обладает рядом преимуществ, облегчающих его реализацию на ЭВМ.

Матрица A_R может быть использована не только для расчета среднеквадратичных амплитуд, но и для других целей, в частности при вычислении смещений атомов в декартовой системе координат. Для нахождения матрицы A_R требуется знание матрицы G_R^{-1} . Обращение симметрической матрицы G_R может производиться с помощью компактных и экономичных алгоритмов [17].

Учет симметричности матрицы Σ_R позволяет при вычислении записывать ее элементы на место исходной матрицы L_R .

Приобретает важность тот факт, что нет необходимости в хранении всей громоздкой матрицы B_d в памяти ЭВМ, а достаточно вычислять ее элементы по строкам, так как i -й диагональный элемент матрицы Σ_d равен

$$\Sigma_R^{ii} = B_d^i A_R \Sigma_R A_R^+ (B_d^i)^+. \quad (18)$$

Следует указать, что предлагаемый алгоритм расчета требует использования системы независимых внутренних координат.

Составлена программа на языке ФОРТРАН, реализующая предложенную схему расчета. Работа программы апробирована на молекуле 1,3-бутадиена [18]. Текст программы предоставляется по соответствующему запросу.

Summary

Some ways for calculation of the mean-square amplitudes of molecular vibrations in harmonic approximation are discussed. It is indicated that specific features of one of the methods substantially simplify the setting up of a corresponding program for a computer and the running of computations. Based on this method, the algorithm for the computation of mean-square amplitudes, is given.

Литература

1. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды.— М.: Мир, 1971.— 488 с.
2. Debye P.— J. Chem. Phys., 1941, v. 9, N 1, p. 55—60.
3. Karle I. L., Karle J.— J. Chem. Phys., 1949, v. 17, N 11, p. 1052—1058.

4. Morino J.—J. Chem. Phys., 1950, v. 18, N 3, p. 395.
5. Махнев А. С., Панченко Ю. Н., Пупышев В. И. и др. В кн.: Спектры и строение молекул.—М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 191—214.
6. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.—М.: Наука, 1972.—700 с.
7. James R. W.—Phys. Z., 1932, v. 33, N 20, p. 737—754.
8. Pulay P., Borossay Gy., Török F.—J. Mol. Struct., 1968, v. 2, N 2, p. 336—342.
9. Török F., Hun Gy. B.—Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1969, v. 59, N 3/4, p. 303—308.
10. Aroca R., Panchenko Yu. N., Makhnirov A. S.—Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1976, v. 91, N 2, p. 211—215.
11. Makhnirov A. S., Pupyshev V. I., Panchenko Yu. N., Stepanov N. F.—J. Mol. Struct., 1978, v. 43, N 1, p. 101—108.
12. Wilson E. B.—J. Chem. Phys., 1939, v. 7, N 11, p. 1047—1052.
13. Wilson E. B.—J. Chem. Phys., 1941, v. 9, N 1, p. 76—84.
14. Crawford B. L., Fletcher W. H.—J. Chem. Phys., 1951, v. 19, N 1, p. 141—142.
15. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.—М.: Наука, 1970, с. 59—62.
16. Свердлов Л. М., Кукина В. С.—Опт. и спектр., 1967, т. 23, № 1, с. 172—174.
17. Уилкинсон Дж., Райнш С. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра.—М.: Машиностроение, 1976, с. 52—56.
18. Panchenko Yu. N.—Spectrochim. Acta, 1975, v. 31A, N 9/10, p. 1201—1206.

Поступило в редакцию 03.05.83.