

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО

Л.А. ГРИБОВ, В.А. ДЕМЕНТЬЕВ

МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ
ВЫЧИСЛЕНИЙ В ТЕОРИИ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

*Библиографическая справка
Институт Геохимии и Аналитической химии
им. В.И. Вернадского
с библиографическим указателем
10/ix 81*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1981

В.А. Дементьев

Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. Табл. 8, ил. 29, библиогр. 66 назв.

Монография посвящена методам расчета колебаний молекул на ЭВМ. Представлены алгоритмы для автоматизированного решения на ЭВМ с высокой точностью многих задач теории колебаний молекул в гармоническом приближении. Расчеты доведены до построения теоретических спектральных кривых ИК поглощения и комбинационного рассеяния. Приведены полные тексты программ, записанные на языке ФОРТРАН.

КР
Книга рассчитана на научных работников и инженеров, работающих в области физики, химии и прикладной математики.

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР М.В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ВВЕДЕНИЕ

Массовые расчеты различных характеристик колебаний сложных молекул, полимеров и молекулярных кристаллов сейчас становятся необходимыми при решении большого числа самых разнообразных проблем.

К ним прежде всего относятся традиционные проблемы интерпретации спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния при изучении этими методами строения и свойств молекул, молекулярных ассоциатов, полимеров и кристаллов. Известно, что методы колебательной спектроскопии стали сейчас одними из самых распространенных. Причина этого заключается как в совершенствовании экспериментальной техники, позволяющей регистрировать спектры веществ во всем диапазоне концентраций, вплоть до спектров одиночных молекул, при высоких и низких температурах, в широком интервале частот и в различных агрегатных состояниях, так и в развитии специальной физической теории, устанавливающей связь между параметрами наблюдаемых спектров и строением изучаемых молекул и ассоциатов. Именно наличие достаточно развитой теории колебательных спектров многоатомных молекул, полимеров и кристаллов и позволяет извлекать необходимую информацию о строении сложных систем на основании косвенных измерений, составляющих особенность любого спектрального эксперимента. Во многих случаях методами колебательной спектроскопии в сочетании с соответствующим детальным расчетом спектров удается получить совершенно уникальные результаты.

Знание частот колебаний сложных систем, полные сведения о которых можно получить только путем расчетов, позволяет теоретически оценивать термодинамические свойства объектов. Это, в свою очередь, принципиально важно для решения многих вопросов химической термодинамики, теплообмена, физики горения и т.д.

Сейчас наблюдается тенденция перехода от расчетов чисто электронных состояний при исследовании электронных спектров молекул и молекулярных ассоциатов к полным расчетам с учетом колебательной структуры. Ясно, что это возможно только после предварительных вычислений колебательных уровней энергии и собственных функций в комбинирующих электронных состояниях. Трудно переоценить значение подобных полных расчетов в самых разнообразных приложениях вплоть до создания в будущем количественной теории важнейшего природного процесса — фотосинтеза.

Попытки создания лазерной химии, основанной на достаточно точном прогнозе результата, с неизбежностью приведут к массовому использованию расчетов колебаний молекул, особенно ангармонических и большой амплитуды.

Задачи анализа продуктов синтеза новых химических соединений и молекулярных загрязнений внешней среды стимулируют развитие специальных надежных и экспрессных методов, отличающихся высокой универсальностью. Наиболее перспективными в этом отношении являются спектральные методы. Для решения таких задач сейчас создаются мощные информационно-поисковые системы и системы искусственного интеллекта. Дальнейшее совершенствование таких систем, в особенности направленных на идентификацию соединений биологического строения, также требует производства полных расчетов колебательных спектров.

Мы назвали несколько больших научных направлений, в которых массовые расчеты колебаний молекул, молекулярных ассоциатов, полимеров и кристаллов и соответствующих спектров являются совершенно необходимыми уже сегодня. Эти расчеты выполняются на базе достаточно хорошо развитой теории, изложенной в ряде монографий [1-9]. Наиболее полно эта теория для малых и средних молекул представлена в [8]. Теории расчета колебаний и спектров полимеров и кристаллов, являющейся логическим продолжением теории колебаний малых и средних молекул, посвящена монография [10].

Однако, несмотря на большой успех в развитии этой области физики, прикладные расчеты колебаний сложных систем еще не стали подлинно массовыми, как этого требует практика. Причина ясна. Чтобы получить конкретный численный результат, необходимо провести большое число весьма громоздких вычислений. Это могут сделать только специально "обученные" ЭВМ. Теория становится реальной силой только тогда, когда все развитые в ней вычислительные методы введены в ЭВМ.

Именно после создания удобных вычислительных алгоритмов и комплексов сервисных программ для ЭВМ, доступных для использования исследователям самых разнообразных направлений, не являющимся узкими специалистами в области теории колебаний и колебательных спектров, проведение массовых расчетов становится реальностью. Развитие всякой физической теории должно включать три этапа: формулировку основных идей и принципов; уточнение исходных положений, получение следствий и развитие математического оформления; усовершенствование математического аппарата применительно к ЭВМ, разработка эффективных специальных вычислительных алгоритмов и создание комплексов программ для ЭВМ широкого назначения.

Первые два этапа существовали и ранее. Третий этап является характерным именно для современного этапа развития науки. Без него создание физической теории нельзя признать законченным. Имеющийся опыт показывает, что этот третий этап не сводится в сложных теориях к тривиальному программированию. При создании развитых комплексов программ возникают специфические задачи выбо-

ра и разработки рациональных алгоритмов, оценки состава и взаимосвязи частей комплекса, легкости "привязывания" к нему новых видов разрабатываемых разделов теории и методов вычислений, формирования машинных библиотек, удобства представления исходных данных и т.д.

Существующее различие в мышлении человека и "мышлении" ЭВМ заключается прежде всего в том, что человек сравнительно легко и быстро выполняет сложные логические операции, но зато медленно вычисляет, а ЭВМ наоборот приводит к тому, что многие приемы, используемые в той или иной теории в "домашний" период, отбрасываются или заменяются новыми.

Так, например, в теории колебаний многоатомных молекул оказалось по целому ряду причин невыгодным применять стандартные формулы для кинематических коэффициентов, которыми широко пользовались расчетчики еще 10 лет назад.

Именно потому, что создание комплексов специализированных программ не сводится к простому программированию, для обобщения накопленного опыта не достаточно просто опубликовать программы. Ни один комплекс никогда нельзя считать полностью завершенным, как никогда не завершается полностью развитие соответствующей физической теории. Расширение круга решаемых задач, проникновение развитых методов в новые области науки с неизбежностью будут выдвигать требования совершенствования комплекса, дополнения его новыми программами. Правильно организованный комплекс программ должен прежде всего в этих условиях сохранять неизменным свое основное ядро по возможности наиболее длительное время и допускать дальнейшее развитие путем естественных дополнений без радикальной перестройки основных алгоритмов и частей.

Авторы данной монографии и их сотрудники в течение более чем 10 лет занимались разработкой комплекса специальных алгоритмов и программ для колебательной спектроскопии. Достаточно полные версии этих программ были опубликованы в [11,12]. Комплекс успешно эксплуатируется во многих учреждениях. Необходимо обобщить накопленный опыт для того, чтобы не только завершить один из этапов развития общей теории колебаний и колебательных спектров многоатомных молекул, но и привлечь к важнейшей в практическом отношении проблеме специального программирования новые группы исследователей. Надеемся, что публикация монографии может оказаться полезной и для создания специализированных ЭВМ, приспособленных для быстрого расчета различных характеристик колебательных спектров сложных систем.

Описываемые в монографии вычислительные приемы реализуют возможности полуэмпирической теории колебаний многоатомных молекул и полимеров. Квантовый расчет молекулярных спектральных параметров составляет отдельную область. В этом отношении, как известно, в последние годы достигнут значительный прогресс. Однако это не умаляет значения полуэмпирического подхода. Сейчас уже совершенно ясно, что вполне возможным является определение

спектральных параметров для относительно небольшого числа (порядка нескольких сотен) молекулярных фрагментов органических и элементоорганических соединений. Пользуясь этими параметрами, можно будет вычислять спектры громадного количества самых разнообразных по строению молекул, молекулярных ассоциатов, полимеров и кристаллов. Такие расчеты обладают и будут обладать несомненными преимуществами быстроты и высокой точности окончательного результата. Квантовые расчеты параметров целесообразно будет проводить лишь в небольшом числе тех случаев, когда методы решения обратных спектральных задач окажутся непригодными.

В монографии приводятся тексты программ на языке высокого уровня ФОРТРАН-4, транслированные на ЭВМ Единой серии.

Изложению особенностей собственно вычислительных алгоритмов предшествует развернутое теоретическое введение, что избавляет читателей от необходимости сразу же обращаться к другим книгам при чтении главного материала. В монографию введены также примеры, демонстрирующие современные возможности расчетов колебательных спектров многоатомных молекул и полимеров.

1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

ГЛАВА I

РАЗДЕЛЕНИЕ ВИДОВ ДВИЖЕНИЙ В МОЛЕКУЛЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ

§1.1 ВИДЫ ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В МОЛЕКУЛЕ

Уравнение Шредингера для многоатомной молекулы в кулоновском приближении, которое является вполне удовлетворительным для решения вопросов, рассматриваемых в этой монографии, имеет в лабораторной декартовой системе координат вид

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \Psi_{en} = E_{en} \Psi_{en} \quad (1.1)$$

Здесь

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right),$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_{na}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \right)$$

— операторы кинетической энергии электронов и ядер; i — индекс электронов, принимающий значение от 1 до n ; a — индекс ядер, принимающий значение от 1 до N ; m_e и m_n — массы электрона и ядер. Операторы

$$V_{ee} = \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{1}{l_{ij}}; \quad V_{en} = -\sum_{i,a} \frac{z_a}{l_{ia}} \quad \text{и} \quad V_{nn} = \sum_{\substack{a,\beta \\ a>\beta}} \frac{z_a z_\beta}{l_{a\beta}}$$

описывают кулоновские взаимодействия электронов между собой, электронов и ядер и ядер с ядрами; l_{ij} и др. — расстояния между частицами; z_a — заряды ядер.

Точное решение уравнения (1.1) невозможно. Поэтому приходится делать ряд допущений. Прежде всего заметим, что поскольку $m_a \gg m_e$, то влияние оператора \hat{T}_n при прочих равных условиях будет значительно меньшим, чем влияние оператора \hat{T}_e . Естественным поэтому является предельный переход к $m_a \rightarrow \infty$. Это означает предположение о полной неподвижности ядер. В этом случае задача сводится к задаче о движении электронов в поле многих неподвижных центров (ядер).

Соответствующее уравнение будет иметь вид

$$(\hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn})\Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.2)$$

или

$$(\hat{T}'_e + V_{ee} + V_{en})\Psi_e = E'_e \Psi_e, \quad (1.3)$$

где $E'_e = E_e - V_{nn}$, так как при неподвижных ядрах $V_{nn} = \text{const}$.

Для дальнейших рассуждений существенно, что операторы, входящие в уравнения (1.2) и (1.3), инвариантны относительно трансляций и поворотов системы координат и чувствительны лишь к изменениям относительных положений ядер.

При различных относительных положениях ядер будут получаться различные значения уровней энергии $E_e = E'_e + V_{nn}$ и собственных функций Ψ_e . При непрерывном изменении относительных положений ядер в широком интервале значения E_e образуют гладкие без разрывов поверхности в пространстве $(3N-6)$ измерений. Эти поверхности получили название потенциальных поверхностей. Они могут быть разной формы: иметь один минимум, ряд минимумов при сечении вдоль одной или нескольких плоскостей, иметь овражную структуру, совсем не иметь минимумов. Типичными для основных состояний молекул являются поверхности с одним глубоким минимумом. В этом случае молекула имеет четко выраженную геометрическую форму. Многоминимумные потенциальные поверхности характерны для молекул, обладающих внутренним вращением. Поскольку значения E_e и собственные функции Ψ_e не зависят от трансляций и вращений системы координат и соответствующих движений ядер, то можно подходящим образом ввести систему координат, описывающую только относительные движения ядер и считать, что значения E_e и функции Ψ_e являются непрерывными функциями этих координат. Такими координатами являются, в частности, нормальные координаты (см. ниже). Обозначим их символом Q_k .

Пусть мы нашли решение уравнения (1.3). Тогда приближенное решение уравнения (1.1) естественно искать в виде

$$\Psi_{en} = \Psi_e(r, Q)\Psi_n. \quad (1.4)$$

Здесь Ψ_n - ядерная составляющая полной волновой функции. В электронной составляющей $\Psi_e(r, Q)$ (здесь символом r обозначены электронные координаты) существенна лишь зависимость от относительных координат ядер как от параметров и от электронных координат, так как все вычисляемые с этой функцией матричные элементы инвариантны относительно трансляций и поворотов лабораторной системы координат.

Установим, какому уравнению должна удовлетворять функция Ψ_n . Для этого усредним гамильтониан в выражении (1.1) по электронным координатам. Запишем получающееся выражение в форме

$$\begin{aligned} \bar{H} = & \int \Psi_e \Psi_n \hat{T}_n \Psi_e \Psi_n dvdQ + \int \Psi_e \Psi_n^2 \hat{T}'_e \Psi_e \Psi_n dvdQ + \int \Psi_n^2 \Psi_e^2 V_{ee} dvdQ + \\ & + \int \Psi_n^2 \Psi_e^2 V_{en} dvdQ + \int \Psi_n^2 \Psi_e^2 V_{nn} dvdQ. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Могут встретиться два крайних случая: когда зависимость Ψ_e от Q велика (это бывает в вырожденных электронных состояниях) и когда эта зависимость невелика.

Первый случай для многоатомных молекул относительно низкой симметрии для основных электронных состояний практически не реализуется и поэтому можно ограничиться вторым случаем. Тогда действие оператора \hat{T}'_n на произведение функций $\Psi_e \Psi_n$ можно записать как

$$\hat{T}'_n \Psi_e \Psi_n \approx \Psi_e \hat{T}_n \Psi_n.$$

В соответствии с этим получим

$$\bar{H} = \int \Psi_n \hat{T}_n \Psi_n dQ + \int \Psi_n^2 E_e dQ = \int \Psi_n \hat{T}_n \Psi_n dQ + E_e(0) + \int \Psi_n^2 \Delta E_e dQ.$$

Уравнение (1.1) удовлетворяется функцией (1.4), если принять

$$E_{en} = E_e(0) + E_n,$$

где E_n - собственные значения, отвечающие уравнению

$$(\hat{T}_n + \Delta E(Q))\Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (1.6)$$

и $E_e(0)$ - некоторое фиксированное значение величины E_e , вычисленное при некоторых начальных значениях относительных координат ядер. В качестве такого начала отсчета для молекул, обладающих в основном состоянии четко выраженной равновесной геометрией, целесообразно принять отвечающее этой геометрии относительное расположение ядер.

Разумеется, для полного описания ядерных вкладов в энергию молекулы необходимо искать решения уравнения (1.6) для каждого электронного состояния (потенциальной поверхности молекулы).

Уравнение (1.6) допускает дальнейшее упрощение, если учесть, что движения ядер могут быть представлены как суммы поступательного, вращательного и колебательного (связанного с деформациями молекулы) движений. В соответствии с этим можно представить оператор \hat{T}_n в форме

$$\hat{T}_n = \hat{T}_v + \hat{T}_r + \hat{T}_{vr} + \hat{T}_t, \quad (1.7)$$

где \hat{T}_v - оператор колебательного движения; \hat{T}_r - оператор вращательного движения; \hat{T}_t - оператор трансляций; \hat{T}_{vr} - оператор взаимодействия колебаний и вращений.

Оператор \hat{T}_t к квантованным состояниям при отсутствии внешних полей не приводит. Оператор \hat{T}_{vr} не искажает сильно чисто колебательные и вращательные движения. Им поэтому в определенном приближении можно вообще пренебречь. Тогда колебательные (относительные) и вращательные движения ядер разделяются и получаются два уравнения соответственно для колебательных и вращательных движений:

$$(\hat{T}_v + \Delta E(Q))\Psi_v = E_v \Psi_v, \quad (1.8)$$

$$\hat{T}_r \Psi_r = E_r \Psi_r. \quad (1.9)$$

§1.2. ВИД ОПЕРАТОРА КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ЯДЕР МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Задача о движении ядер молекулы решается не в декартовых, а в криволинейных относительных координатах. Вопрос о построении кинетического оператора в криволинейных координатах многократно рассматривался. Кинетическая часть гамильтониана в колебательных координатах может быть получена обычным путем - преобразованием гамильтониана в обычных прямоугольных декартовых координатах к обобщенным с помощью методов тензорного анализа. Однако при этом не учитывается тот факт, что при переходе к относительным (колебательным) координатам мерность пространства меняется от $3N$ (где N - число атомов в системе) до $3N-6$. Обычные методы тензорного анализа оказываются при этом непригодными.

Простое вычеркивание "лишних" координат после соответствующего преобразования, как будет показано ниже, не является корректным. Возникает, следовательно, общая проблема записи кинетической части (в потенциальной части никаких трудностей не возникает) гамильтониана в n -мерной (здесь $n < 3N$) системе координат, единственным требованием при выборе которой является то, что эта система координат должна полностью и однозначно характеризовать изучаемые состояния молекулы.

Исследование влияния системы координат целесообразно начать с классического подхода, так как выбор систем координат не связан с тем, на каком языке - классическом или квантовом - ведется все рассуждение. Известно, что кинетическая энергия ядер молекулы в любой обобщенной системе координат представляется в виде квадратичной формы

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(q) p_j,$$

где p_i - сопряженные выбранным координатам q_i обобщенные импульсы и $\tau_{ij}(q)$ - элементы симметричной матрицы $T(q) = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}$ (см. также ниже § 3.2). Здесь \underline{B} - матрица, выражающая связь между скоростями изменений обобщенных координат \dot{q}_i и декартовыми скоростями ядер \dot{x}_m (или материальных точек) молекулы во внешней лабораторной системе координат. Существенно, что здесь мы накладываем ограничение: скорости изменения обобщенных координат должны быть линейно связаны с декартовыми скоростями. Только в этом случае кинетическая энергия и в обобщенных координатах будет иметь простой вид квадратичной формы. Вводимые для описания колебаний специальные криволинейные так называемые естественные координаты как раз удовлетворяют этому условию. Важно отметить, что матрица \underline{B} может быть как квадратной, так и прямоугольной, т.е. выражение для кинетической энергии может быть записано совершенно одинаковым образом как в том случае, когда мерность пространства сохраняется, так и в том случае, когда мерность этого пространства понижается, т.е. когда мы с самого начала ограничиваем-

ся, например, чисто колебательным движением. В классической механике, следовательно, никаких затруднений изменение мерности пространства при переходе к обобщенным координатам не вызывает.

Перейдем к системе нормальных координат, которые удовлетворяют тому условию, что квадратичная форма для кинетической энергии приводится к сумме квадратов. Соответствующее преобразование координат имеет вид $||q|| = L(q) ||Q||$, где $L(q)$ - матрица преобразования, которая, если коэффициенты матрицы зависят от колебательных координат, как это и бывает в случае ангармонических колебаний и колебаний большой амплитуды, также будет непрерывной функцией выбранных обобщенных колебательных координат. Здесь и ниже символами $||q||$ и т.д. обозначены матрицы - столбцы. Поскольку матрица T симметрична и вещественна, то ее диагонализация всегда может быть выполнена и матрица $L(q)$ всегда может быть найдена, т.е. всегда совершен переход к ортонормированным нормальным координатам Q_k , таким, что $T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum P_k^2$. Неважно при этом, что связь координат q_i и Q_k нелинейна в общем случае.

В системе координат Q_k переменные в кинетической части разделяются. Перейдем на этом этапе к квантовому рассмотрению. Координаты Q_k образуют декартову ортонормированную систему. Каким бы способом мы далее ни воспользовались для введения оператора импульса в этих координатах (с помощью квантовых скобок Пуассона, требования инвариантности относительно сдвига, требования самосопряженности), мы в любом случае получаем выражение для оператора импульса в форме $\hat{P}_k = -i\hbar \partial / \partial Q_k$. Это следует и из математической эквивалентности всех декартовых систем координат.

Таким образом, мы будем исходить из утверждения: в любой n -мерной системе декартовых координат операторы импульса имеют вид $\hat{P}_k = -i\hbar \partial / \partial Q_k$, а интеграл нормировки равен

$$\int \Psi^*(Q) \Psi(Q) \prod_k dQ_k.$$

Отправляясь от этого положения, уже нетрудно получить выражение для кинетической части гамильтониана в n -мерной неортонормальной системе координат q_i , так как здесь уже изменения мерности пространства не происходит. Это можно сделать либо методами тензорного анализа, либо, что проще и нагляднее, воспользовавшись идеями работ [13, 14]. Эти последние опираются на то, что в неортонормированной системе координат матричные элементы вычисляются с элементом объема $dV(q) = J \prod dq_i$, где J - якобиан $[J = D(\partial Q_k / \partial q_i)]$ соответствующего преобразования. Поэтому в качестве квадрата оператора импульса надо брать оператор $(\hat{p}_i^+ \hat{p}_i)$, а не просто оператор \hat{p}_i^2 , так как он не является самосопряженным, в то время как оператор $(\hat{p}_i^+ \hat{p}_i)$ таким свойством обладает.

\hat{p}_i^+ - эрмитово сопряженный оператор, имеющий вид

$$\hat{p}_i^+ = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i} \ln J \right); \quad \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}.$$

Это выражение сразу получается при дифференцировании по q_i интеграла вида $\int \phi \Psi J dV$.

Для оператора кинетической энергии тогда получим

$$T_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \left(\frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{\partial \ln J}{\partial q_i} \right) \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad (1.10)$$

что, как нетрудно видеть, совпадает с общеизвестным выражением

$$T_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial q_i} J \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (1.11)$$

Для определения J воспользуемся тем обстоятельством, что

$D(\partial Q_k / \partial q_i) = [D(\partial q_i / \partial Q_k)]^{-1}$, выражение $D(\partial q_i / \partial Q_k)$ равно, очевидно $D[L(q)]$. В свою очередь матрица $T = L(q) \tilde{L}(q)$, поэтому можно записать $D(T) = [D(L(q))]^2$,

$$J = [D(T)]^{-1/2} = \left[\prod_k t_k(q) \right]^{-1/2},$$

где t_k - собственные числа матрицы $T(q)$. Тогда

$$\frac{\partial \ln J}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} \sum_k^{\frac{n}{k}} t_k^{-1} \frac{\partial t_k}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right).$$

Окончательная форма оператора кинетической энергии получается после преобразования операторов (1.10) или (1.11) к эрмитовому виду. Это можно сделать, приняв во внимание, что вычисление всех матричных элементов с операторами (1.10) и (1.11) и нормировка их собственных функций должны производиться с "весовой функцией". Это можно учесть, записав \hat{T}_n в форме

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \left[\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{1}{4} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right) \right] \tau_{ij}(q) \left[\frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{1}{4} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) \right]. \quad (1.12)$$

Для тех состояний молекулы, которым отвечают потенциальные поверхности с одним минимумом для не очень больших колебаний, производные $\partial t_k / \partial q_i$ могут вычисляться для равновесных положений. Это позволяет существенно упростить вычисления коэффициентов в гамильтониане и применить вариационный способ вычисления ангармоничных уровней энергии.

При наличии в молекуле внутреннего вращения целесообразно представить коэффициенты $\tau_{ij}(q)$ в форме рядов Фурье по вращательным координатам. В этом случае мы снова получим явное выражение для оператора $\hat{T}_{\text{кин}}$, все функции и коэффициенты в котором будут определяться видом исходных коэффициентов $\tau_{ij}(q)$.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§2.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ И СИСТЕМАТИКА ПЕРЕХОДОВ

Колебательные движения и дискретные колебательные спектры возникают лишь тогда, когда потенциальная поверхность для рассматриваемого электронного состояния имеет минимум, хотя может быть и не один. Для основных состояний молекул чаще всего потенциальная поверхность имеет один минимум.

Уровни энергии и собственные функции для колебательных движений найдутся в результате решения уравнения

$$(\hat{T}_v + \Delta E_e) \Psi_v = E_v \Psi_v, \quad (2.1)$$

где \hat{T}_v - оператор, имеющий в общем случае в выбранных обобщенных координатах вид, подробно изученный в § 1.2, а функция ΔE_e определяется особенностями потенциальной поверхности.

Решение колебательной задачи обычно производится в системе так называемых естественных координат (q_i), впервые введенных Ельяшевичем [1,15] и независимо от него Вильсоном [2].

В качестве координат в этом случае принимаются изменения по сравнению с равновесными длин связей, валентных углов, углов между связями и плоскостями, проведенными через тройки атомов, и двугранных углов. Используются также и линейные комбинации этих координат.

Если потенциальная поверхность имеет минимум, то колебательные движения совершаются около него и при малых отклонениях от положения равновесия можно считать (см. ниже § 3.2), что элементы $\tau_{ij} = \text{const}$. Эти элементы образуют квадратную симметричную матрицу.

Оператор \hat{T}_v тогда упрощается и принимает форму

$$\hat{T}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j}. \quad (2.2)$$

Естественным приближением потенциальной поверхности в области минимума является многомерный параболоид вида

$$\Delta E_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j. \quad (2.3)$$

Учитывая это, можно записать следующий гамильтониан для малых колебаний около положения равновесия:

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left(\tau_{ij} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + u_{ij} q_i q_j \right). \quad (2.4)$$

Видим, что гамильтониан \hat{H} представляется суммой двух квадратичных форм:

$$\hat{T}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij} \hat{p}_i \hat{p}_j$$

и

$$\Delta E_e = +\frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j. \quad (2.5)$$

Такое представление гамильтониана отвечает так называемому гармоническому приближению, являющемуся вполне удовлетворительным для большинства встречающихся в практике задач. Собственные функции этого приближения являются базисными для последующего рассмотрения ангармонических колебаний и колебаний больших амплитуд. К этому вопросу мы вернемся в § 2.3. Поскольку колебательные координаты и сопряженные им операторы импульсов не являются независимыми, то подходящей заменой переменных вида $||q|| = L_q ||Q||$ обе квадратичные формы могут быть одновременно приведены к сумме квадратов (диагональному виду) $\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_k \hat{p}_k^2$ и $\Delta E_e = \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2$. При этом импульсы преобразуются согласно соотношению

$$||p|| = L_p ||P|| = \tilde{L}_q^{-1} ||P||. \quad (2.6)$$

Коэффициенты λ_k являются собственными числами задачи об одновременной диагонализации двух квадратичных форм с матрицами T и U , составленными из элементов τ_{ij} и u_{ij} . Собственные числа образуют диагональную матрицу Λ .

Заметим, что операцию одновременной диагонализации двух квадратичных форм T и V можно провести и в том случае, когда среди обобщенных естественных координат есть зависимые (нормальные координаты (см. ниже) всегда независимы). В этом случае, однако, матрицы L_q и L_p уже становятся прямоугольными, а не квадратными, и соотношение $L_p = \tilde{L}_q^{-1}$ не выполняется, но имеет место равенство

$$\tilde{L}_p L_q = 1. \quad (2.7)$$

Если матрицы преобразований координат и импульсов подобраны таким образом, что выполняются равенства $\tilde{L}_p T L_p = I$ и $\tilde{L}_q U L_q = \Lambda$, причем $L_p = L_q^{-1}$, то должно выполняться и соотношение

$$\tilde{L}_p T L_p \tilde{L}_q U L_q = L_q^{-1} T L_q^{-1} \tilde{L}_q U L_q = L_q^{-1} T U L_q = \Lambda.$$

Умножая его слева на L_q , получим $T U L_q = L_q \Lambda$. Другими словами, столбцы матрицы L_q отвечают линейной однородной системе уравнений, которая в матричной символике имеет вид

$$(T U - \lambda_k I) ||l_q^{(k)}|| = 0.$$

Стало быть, они являются собственными векторами, а числа λ_k – собственными числами матрицы $D = T U$. Матрица T называется матрицей кинематических коэффициентов, матрица U – матрицей силовых постоянных и матрица D – матрицей динамических коэффициентов. Подробное построение матриц L_p и L_q см. ниже в § 3.2.

Гамильтониан в системе координат Q_i примет следующую простую форму:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_k (\hat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2). \quad (2.8)$$

Такие координаты, в которых функция Гамильтона для гармонического приближения приводится просто к сумме квадратов или диагонализуются, называются нормальными координатами. Каждый член этой суммы имеет вид

$$\hat{H}_{0k} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2$$

и отвечает гамильтониану для одномерного гармонического осциллятора с единичной массой. Его решения хорошо известны и имеют вид

$$E_{v_k} = \sqrt{\lambda_k} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) = v_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right), \quad v_k = 0, 1, \dots;$$

$$\psi_{v_k} = N_{v_k} e^{-a^2 \lambda_k Q_k^2} H_{v_k} \left(a \lambda_k^{1/2} Q_k \right) \quad (a - \text{константа}).$$

Гамильтониан многоатомных молекул, имеющих $3N-6$ колебательных степеней свободы (N – число атомов в молекуле), представляется в виде суммы гамильтонианов. Для уровней энергии многоатомных молекул получим формулу

$$E_v = \sum_k E_{v_k} = \sum_k v_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right), \quad (2.9)$$

а для собственных функций

$$\Psi_v = \prod_k N_{v_k} e^{-a^2 \lambda_k Q_k^2} H_{v_k} \left(a \lambda_k^{1/2} Q_k \right). \quad (2.10)$$

Здесь v_k – колебательные квантовые числа, число которых зависит от числа колебательных степеней свободы в молекуле. Каждый уровень многоатомной молекулы является, таким образом, функцией $3N-6$ колебательных квантовых чисел. Каждое из этих колебательных квантовых чисел в свою очередь принимает значения 0, 1, 2, 3 ..., т.е. весь натуральный ряд. Разумеется, практически с ростом значений квантовых чисел мы будем все выше и выше подниматься внутри потенциальной ямы, отвечающей потенциальной поверхности электронного состояния, и, следовательно, все больше и больше будут сказываться факторы, связанные с отличием потенциальной поверхности от параболоида. Поэтому формула $E_v =$

да одно из квантовых чисел равняется единице, а все остальные равняются нулю (говорят, что в этом случае возбуждено одно нормальное колебание), соответствуют классическим точкам поворота для колебательных движений ядер в молекуле. Поэтому понятием формы нормального колебания целесообразно пользоваться и при рассмотрении всей модели в рамках квантовой механики.

Для вырожденных колебаний понятие формы усложняется и уже не может быть введено описанным выше способом. Для полной ха-

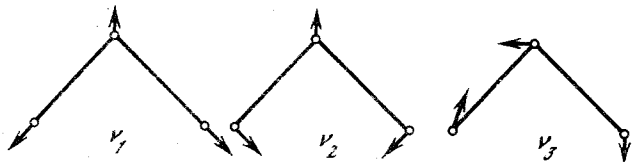


Рис. 1. Смещение атомов из положений равновесия (указаны стрелками) при нормальных колебаниях молекулы типа H_2O

рактеристики движений надо пользоваться комбинацией столбцов матрицы L_q , отвечающих вырожденным λ_k .

Если нам известен набор нормальных координат и соответствующих коэффициентов l_{km} , то тогда для каждого конкретного нормального колебания или для каждого основного перехода мы можем указать, какие части молекулы и насколько меняются по сравнению с равновесным или основным состоянием. В свою очередь значения коэффициентов l_{km} находятся в результате решения задачи об одновременной диагонализации двух квадратичных форм, отвечающих кинетической и потенциальной энергии многоатомных молекул, если заданы численные значения коэффициентов r_{ij} и $u_{ij} = (\partial^2 E_e / \partial q_i \partial q_j)_0$.

Коэффициенты r_{ij} , или кинематические коэффициенты, могут быть вычислены, если известна равновесная геометрическая конфигурация многоатомной молекулы. Коэффициенты u_{ij} или силовые постоянные молекулы могут быть найдены в принципе двояким способом: либо на основании последовательного квантовомеханического расчета, либо с помощью решения так называемой обратной спектральной задачи. Особенности решения этой задачи будут подробно рассмотрены в главе 4.

§2.2. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Если в молекуле имеются элементы симметрии, то можно ввести так называемые координаты симметрии и классифицировать их и волновые функции для колебаний по типам симметрии. Введение координат симметрии возможно в том случае, если в молекуле имеются эквивалентные естественные колебательные координаты, т.е. такие колебательные координаты, которые переходят друг в друга

при операциях симметрии. При наличии эквивалентных координат среди элементов r_{ij} , которые образуют симметричную матрицу кинематических коэффициентов T , и элементов $u_{ij} = (\partial^2 E_e / \partial q_i \partial q_j)_0$, т.е. си-

ловых постоянных, которые образуют симметричную матрицу силовых постоянных U , будут встречаться одинаковые, и соответствующие субматрицы для таких эквивалентных объектов будут иметь стандартную структуру. В результате можно ввести новые координаты, которые являются линейными комбинациями старых координат, такие, что в этих новых координатах субматрицы для эквивалентных естественных колебательных координат диагонализуются, а полные матрицы кинематических и силовых коэффициентов приводятся к блочному виду, т.е. квазидиагонализуются. Переход к координатам симметрии может быть полностью автоматизирован. Эта задача подробно рассматривается в главе 8. Сейчас мы ограничимся лишь несколькими замечаниями.

Получающиеся колебательные координаты симметрии делятся на полносимметричные, антисимметричные относительно всех или части элементов симметрии молекулы и вырожденные. Можно показать, что если пользоваться классической картиной колебаний, то симметричным и антисимметричным координатам будут соответствовать движения всех атомов вдоль прямых линий, дважды вырожденных колебаниям — движения по окружностям, трижды вырожденным колебаниям — движения по сферам. Теоретически возможны вырожденные колебания и более высоких типов, которым соответствует движение по более сложным поверхностям.

Если в молекуле имеется несколько типов эквивалентных естественных координат, то тогда мы можем получить координаты симметрии одного и того же типа симметрии, но для разного рода естественных координат, например координат симметрии для изменения длин связей и изменения валентных углов и т.д. При таких условиях исходная функция Гамильтона будет представляться в виде суммы квадратичных форм

$$H_0 = \sum_s \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij}^{(s)} p_i^{(s)} p_j^{(s)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij}^{(s)} q_i^{(s)} q_j^{(s)} \right),$$

причем каждое слагаемое в этой сумме будет содержать только координаты симметрии одного типа, т.е. преобразующиеся при операции симметрии одинаковым образом.

Общая задача о колебаниях многоатомных молекул разобьется на ряд задач для каждого типа симметрии по отдельности. При переходе к нормальным координатам, очевидно, в этом случае будут получаться нормальные координаты, которые обладают вполне определенными свойствами симметрии. Так как каждая нормальная координата характеризует вполне определенный набор смещений атомов из положений равновесия или изменений естественных колебательных координат, то ясно, что каждая нормальная координата будет принадлежать к определенному типу симметрии, совпадающему с типом симметрии соответствующих координат симметрии.

Собственные функции, отвечающие произведениям собственных функций гармонических осцилляторов, будут, очевидно, также обладать определенными свойствами симметрии. Собственные функции для гармонического приближения для низших состояний имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Psi_{0,\dots,0} &= N_{0,\dots,0} \exp(-a^2 \sum_k \lambda_k Q_k^2); \\ \Psi_{0,\dots,1,\dots,0} &= N_{0,\dots,1,\dots,0} Q_i \exp(-a^2 \sum_k \lambda_k Q_k^2), \\ & i = 1, 2, \dots, 3N-6. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Экспоненциальные части в этих собственных функциях всегда будут полносимметричными и при любых операциях симметрии, допускаемых молекулой, будут оставаться неизменными. В самом деле, в показателе степени экспоненты входят квадраты нормальных координат. Невырожденные нормальные координаты могут быть только симметричными или антисимметричными по отношению к любым операциям симметрии молекулы. Поэтому их квадраты не меняются при операциях симметрии. В случае вырожденных координат в выражении $\sum_k \lambda_k Q_k^2$ получаются члены вида

$$\lambda_k (Q_{k'}^2 + Q_{k''}^2), \quad \lambda_k (Q_{k'}^2 + Q_{k''}^2 + Q_{k'''}^2)$$

и т.д., т.е. суммы квадратов двух (для двукратного вырождения) или трех (для трехкратного вырождения) нормальных координат. Эти суммы квадратов являются инвариантами относительно всех преобразований симметрии молекулы. Таким образом, тип симметрии волновой функции будет определяться произведением предэкспоненциальных множителей.

Для основного состояния волновая функция пропорциональна $\exp(-a^2 \sum_k \lambda_k Q_k^2)$, и, таким образом, она всегда будет относиться к полносимметричному типу. Для состояний, в которых один из квантов равняется единице, а остальные равняются нулю, имеем (см. 2.12)

$$\Psi_{0,\dots,1,\dots,0} \sim Q_i \exp(-a^2 \sum_k \lambda_k Q_k^2). \quad (2.13)$$

Таким образом, тип симметрии функции этого состояния совпадает с симметрией соответствующей нормальной координаты. Симметрия функции, для которой, например, два квантовых числа равняются единице, а остальные равняются нулю, определяется симметрией произведения двух нормальных координат в соответствии с тем, что волновая функция этого состояния

$$\Psi_{0,\dots,1,\dots,1,\dots,0} \sim Q_i Q_j \exp(-a^2 \sum_k \lambda_k Q_k^2). \quad (2.14)$$

Аналогичные рассуждения можно привести и в более сложных случаях, что нам, однако, не понадобится.

Знание типа симметрии нормальных координат и волновых функций многоатомной молекулы необходимо для получения правил отбо-

ра. В частности, для дипольных переходов необходимо, чтобы симметрия высшего состояния, если переход совершается из основного состояния, отвечала нечетной степени соответствующей нормальной координаты.

§2.3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОБ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЯХ И КОЛЕБАНИЯХ БОЛЬШОЙ АМПЛИТУДЫ

Выше рассмотрено решение колебательной задачи в гармоническом приближении. Такое приближение оказывается верным при малых колебаниях около положения равновесия. Такие колебания в свою очередь возможны, если потенциальная поверхность имеет глубокие минимумы. Как уже указывалось, это свойство потенциальных поверхностей выполняется для большинства основных состояний. Однако в случае возбужденных электронных состояний могут получаться потенциальные поверхности с неглубокими и широкими минимумами. В этом случае колебание будет совершаться уже с большей амплитудой и гармоническое приближение окажется неверным. Может также оказаться, что и в основном состоянии, как это имеет место в молекуле аммиака или в молекулах с внутренним вращением, потенциальная поверхность имеет не один, а два или более минимумов. Тогда гармоническое приближение неприменимо и нужно решать задачу с учетом ранее отброшенных членов кинетической части гамильтониана (1.12), т.е. членов вида

$$\Delta \hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \Delta r_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j} + F \left[\text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right) \right] \right) \quad (2.15)$$

и членов, выражающих отличие формы потенциальной поверхности от параболоида. Чаще всего потенциальная поверхность представляется в форме ряда по колебательным координатам. Тогда в ангармонической задаче добавятся производные выше вторых в потенциальной функции.

Подобного типа решение, если влияние ангармонизма невелико, может быть получено на основании собственных функций гармонического приближения в форме линейной комбинации гармонических функций, отвечающих гармонической задаче с гамильтонианом \hat{H}_0 , которая используется как некоторое нулевое приближение.

Решение уравнений Шредингера любого вида с пробной функцией в форме линейной комбинации базисных функций ϕ_i сводится к задаче о поиске экстремальных значений квадратичной формы $H = \sum_{i,j} (\int \phi_i \hat{H} \phi_j dV) c_i c_j$ на эллипсоиде $S = \sum_{i,j} (\int \phi_i \phi_j dV) c_i c_j$. Если мы решаем задачу в базисе гармонических осцилляторных функций, отвечающих нулевому приближению колебательного гамильтониана, то в этом случае все интегралы перекрывания s_{ij} обращаются в нуль из-за ортогональности базисных функций, за исключением диагональных, которые равны единице. Таким образом, эллипсоид ортогональности превращается в сферу и мы получаем задачу о поиске экстре-

мальных значений некоторой квадратичной формы на сфере единичного радиуса.

При реальном решении задачи все элементы кинематической матрицы, зависящие от колебательных координат, целесообразно разложить в ряд по этим колебательным координатам и произвести замену естественных колебательных координат нормальными колебательными координатами нулевого приближения. Методика практических вычислений будет изложена ниже в § 3.5.

В результате для дополнительного кинематического члена, возникающего при больших амплитудах, получается линейная комбинация с постоянными коэффициентами различных сочетаний операторов импульса и координат вида $\hat{P}_i Q_j$, $\hat{P}_i Q_k \hat{P}_j$, $\hat{P}_i Q_j Q_k \hat{P}_l$ и т.д. Все константы в этой линейной комбинации могут быть вычислены на основании известной геометрии молекулы. Члены третьей, четвертой и т.д. степеней в разложении потенциальной энергии в ряд по естественным колебательным координатам заменяются аналогичными членами, но уже содержащими нормальные координаты нулевого, гармонического приближения.

Нетрудно убедиться, что все коэффициенты в выражениях $\frac{1}{6} \sum_{i,j,k} u'_{ijk} Q_i Q_k Q_j$, $\frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} u'_{ijkl} Q_i Q_k Q_j Q_l$, содержащих уже нормальные координаты, будут являться линейными функциями исходных коэффициентов u_{ijk} , u_{ijkl} в представлении потенциальной поверхности многоатомной молекулы в системе естественных колебательных координат. Матричные элементы $\int \phi_i \hat{H} \phi_j dV$ при переходе к квантовомеханическим выражениям будут тогда получаться в виде линейных комбинаций с легко вычисляемыми коэффициентами матричных элементов различных произведений координат и импульсов для нормальных осцилляторов. Такие матричные элементы вычисляются на основании рекуррентных соотношений

$$\begin{aligned} Q\psi_v &= \left(\frac{v+1}{2\gamma}\right)^{1/2} \psi_{v+1} + \left(\frac{v}{2\gamma}\right)^{1/2} \psi_{v-1}, \\ \hat{P}\psi_v &= i\hbar\left(\gamma\frac{v+1}{2}\right)^{1/2} \psi_{v+1} - i\hbar\left(\gamma\frac{v}{2}\right)^{1/2} \psi_{v-1}, \\ \gamma &= 2\pi\nu/h, \end{aligned} \quad (2.16)$$

которые в свою очередь являются следствиями рекуррентных соотношений для полиномов Эрмита. Эти соотношения вместе с известными матричными элементами для координаты и импульса нормального осциллятора, которые имеют вид

$$\begin{aligned} Q_{v,v+1} &= \left(\frac{v+1}{2\gamma}\right)^{1/2}, \quad (Q)_{v,v-1} = \left(\frac{v}{2\gamma}\right)^{1/2}, \\ P_{v,v+1} &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}} [(v+1)\gamma]^{1/2}, \quad P_{v,v-1} = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}} (v\gamma)^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

позволяют вычислять любые матричные элементы, встречающиеся при решении ангармонической задачи описываемым выше способом.

Поскольку, как уже указывалось, каждый матричный элемент в матрице H является линейной комбинацией матричных элементов для различных сочетаний координат и импульсов гармонического осциллятора с коэффициентами, линейно зависящими от исходных параметров в разложении потенциальной поверхности в ряд по естественным колебательным координатам, то тогда, варьируя эти коэффициенты, можно менять значения уровней энергии, получаемых при решении задачи об экстремальных значениях, соответствующих квадратичной форме, сближая соответствующие уровни энергии с экстремумом, т.е. решая обратную спектральную задачу для ангармонических коэффициентов потенциальной поверхности. Экспериментальные значения частот переходов как основных, так и обертонов и составных частот целесообразно при этом брать из наблюдения спектров в замороженных матрицах, т.е. в замороженных благородных газах. Такая техника сейчас отработана и применяется все шире и шире. Важно, что в подобных матрицах межмолекулярное взаимодействие весьма мало, и им во многих случаях можно пренебречь, и, кроме того, нацело отсутствует вращение молекулы как целого. Это позволяет ограничиться лишь рассмотрением колебательной части ядерного уравнения Шредингера, не учитывая взаимодействия колебаний и вращений.

Рассмотренный здесь метод решения ангармонической задачи может быть применен и тогда, когда имеются потенциальные поверхности с двумя или более минимумами. Особенно это эффективно в тех случаях, когда можно ввести такую линейную комбинацию естественных колебательных координат, которая с самого начала будет совпадать с одной из нормальных координат. Так, например, колебание молекулы аммиака можно рассматривать в системе координат, отвечающих изменению связей NH, углов HNH и координаты

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{3}} (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3),$$

где ρ_i — координата изменения угла между связью NH и противоположащей плоскостью NH₂. Эта координата совпадает с одной из возможных нормальных координат. Потенциал молекулы может быть записан в обычной форме ряда по колебательным координатам с добавлением члена вида $a \exp(-b\rho^2)$ для барьера инверсии. В гармоническом приближении сохраняются только квадратичные члены.

Описанная здесь техника решения ангармонических задач была проверена специальной серией расчетов. Они доказали ее полную надежность и практическую применимость даже при анализе довольно больших (10–15 атомов) молекул. Правда, для получения устойчивого вариационного предела приходится оперировать с матрицами очень больших размеров (до 1000 и более), однако, это не является препятствием для современных ЭВМ, особенно при использовании особых приемов.

МАТРИЦА КИНЕМАТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И ЕЕ СВОЙСТВА

§3.1. ВЫБОР ЕСТЕСТВЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ

При практическом решении задачи о колебаниях многоатомных молекул прежде всего встает вопрос о рациональном выборе системы колебательных координат. Этот выбор совершается исходя из двух основных положений. Во-первых, необходимо, чтобы колебательные координаты обладали наглядностью и имели простой физический смысл. Во-вторых, необходимо, чтобы при выборе колебательных координат квадратичные формы для потенциальных функций многоатомных молекул содержали возможно меньшее число ненулевых коэффициентов. Это второе условие связано с тем, что при современном развитии теории колебательных спектров молекул спектры молекул в основном рассчитываются на полуэмпирической основе, т.е. на основе определяемых из эксперимента параметров потенциальной функции.

Как известно, общепринятой является характеристика равновесного состояния многоатомной молекулы с помощью заданных равновесных длин связей, валентных углов, двугранных углов между плоскостями, проведенными через тройки атомов, и углов между связью и плоскостью, проведенной через тройку атомов. Естественно поэтому и деформированную при колебаниях конфигурацию молекулы описывать набором измененных длин связей, валентных углов и т.д. В качестве колебательных координат можно при этом принять приращения длин связей по сравнению с их равновесными значениями, приращения валентных углов, двугранных углов и т.д. Как уже неоднократно указывалось, такие координаты принято называть естественными. Они обладают наглядностью и в то же время, особенно для органических молекул, выражение потенциальных функций в этих координатах оказывается максимально простым.

Сделаем теперь одно важное замечание. Если потенциальная поверхность исследуемого электронного состояния имеет четко выраженный минимум (имеется потенциальная яма), то тогда можно ввести понятие равновесной конфигурации молекулы. В этом случае становится вполне определенным введение естественных колебательных координат как отклонений геометрических параметров молекулы от равновесных. Потенциальная энергия молекулы может быть представлена в виде разложения в ряд по естественным колебательным координатам. Начальные точки этого разложения будут соответствовать минимуму потенциальной поверхности или равновесной конфигурации, и поэтому все координаты в начальной точке обращаются в нуль.

Если же потенциальная поверхность не имеет четко выраженного минимума, а представляет собой оврагоподобное образование или же имеет два или более минимумов, то такое представление в форме ряда может оказаться удобным для части координат и неприемлемым для других координат. Так, например, в случае почти сво-

бодного вращения многоатомной молекулы мы имеем функцию, потенциал которой периодически зависит от угла вращения и может не иметь четко выраженного минимума. Для соответствующей координаты в этом случае разложение в ряд оказывается неприменимым.

Кроме названных выше естественных колебательных координат, в теории колебаний многоатомных молекул употребляются и линейные комбинации этих координат. Это делается как в том случае, когда необходимо учитывать симметрию молекулы, так и в том случае, когда необходимо описать движение нескольких групп атомов друг относительно друга. Такая ситуация может, в частности, возникнуть при описании вращений одной группы атомов относительно другой в молекуле, т.е. при колебаниях, соответствующих переходам одного поворотного изомера в другой.

Так как число колебательных степеней свободы для молекулы, состоящей из N атомов, равняется $3N - 6$, то ясно, что для полного описания всех возможных деформаций или колебаний многоатомных молекул необходимо ввести не менее $3N - 6$ естественных колебательных координат. Правда, в отдельных случаях можно не учитывать некоторые колебательные движения, и тогда число естественных колебательных координат может быть понижено. Так нередко поступают, например, когда производится расчет только высокочастотных колебаний в молекулах, допускающих вращение одних групп атомов относительно других вокруг определенных химических связей. Например, в молекуле этана при обычных расчетах не учитывается встречное вращение CH_3 -групп вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Аналогичным образом поступают и в молекуле пропилена, где, как правило, пренебрегают вращением винильной и метильной групп вокруг одинарной $\text{C}-\text{C}$ связи.

Если в молекуле в качестве естественных колебательных координат формально ввести изменения всех длин связей, валентных углов, углов между связями и двугранных углов, то тогда нередко оказывается, что число введенных координат превосходит число колебательных степеней свободы этой молекулы, т.е. число $3N - 6$. Появляются так называемые зависимые координаты. Это обстоятельство не является каким-либо ограничением, так как лишние координаты при последующем расчете легко могут быть учтены и отброшены. Такая операция может быть автоматически выполнена с помощью ЭВМ, и поэтому при практическом расчете обычно не пытаются с самого начала ввести только независимые колебательные координаты, чтобы не усложнять последующую задачу.

Дело в том, что в сложных молекулах указание априори только независимых колебательных координат может оказаться далеко не простым. Поэтому в дальнейшем при изложении методов расчетов колебательных спектров молекул мы будем полагать, что в качестве колебательных координат принимаются изменения всех длин связей и всех валентных углов, а также большинства углов между связями и плоскостями и двугранных углов и, в случае необходимости, линейные комбинации изменения всех подобных геометрических пара-

метров. Как правило, при небольшом опыте выбор достаточной системы колебательных координат, которыми полностью описываются все возможные деформации многоатомной молекулы, не вызывает особых затруднений.

В заключение этого параграфа заметим, что при изучении некоторых классов молекул, например комплексов, включающих тяжелые центральные атомы, выбор естественных колебательных координат описанным выше способом, по-видимому, во многих случаях не является рациональным. Целесообразно, например, вводить координаты, которые характеризуют движение лигандов как целого в поле комплексобразующих атомов. Эти вопросы, однако, еще не подверглись достаточно полной разработке и унификации.

§3.2. ВЫРАЖЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ И КИНЕМАТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Получим классическое выражение кинетической энергии в естественных колебательных координатах. Выше было показано (см. §1.2), как, зная классическое выражение для кинетической энергии, перейти к соответствующему квантовому оператору.

Напомним способ построения кинетического члена в функции Гамильтона в криволинейных координатах. Пусть декартовы координаты атомов (материальных точек), составляющих молекулу, связаны с некоторыми обобщенными криволинейными равенствами $\underline{r}_k = \underline{f}_k(q)$. Дифференцируя эти соотношения по времени, получим, воспользовавшись матричной символикой, соотношение

$$\|\dot{\underline{r}}\| = \frac{\partial \underline{f}}{\partial q} \|\dot{q}\| = A \|\dot{q}\|. \quad (3.1)$$

Здесь $\|\dot{q}\|$ - матрица-столбец скоростей обобщенных координат; $\|\dot{\underline{r}}\|$ - аналогичная матрица-столбец декартовых скоростей атомов в лабораторной системе координат; A - квадратная матрица с элементами $\partial \underline{f}_k / \partial q_i$. Поскольку координаты \underline{r}_k и q_i и их скорости должны быть связаны между собой взаимно однозначно, то должна существовать и обратная матрица A^{-1} , входящая в выражение

$$\|\dot{q}\| = A^{-1} \|\dot{\underline{r}}\|.$$

В декартовых координатах кинетическая энергия в матричной записи имеет вид

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \underline{\tilde{r}} M \|\dot{\underline{r}}\|,$$

где M - диагональная матрица масс атомов. Выражение для кинетической энергии в криволинейных координатах получится простой заменой переменных в соответствующей квадратичной форме с учетом соотношения (3.1)

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \tilde{q} (\tilde{A} M A) \|\dot{q}\|. \quad (3.2)$$

Пользуясь определением обобщенного импульса, сопряженного данной криволинейной координате, получим для столбца обобщенных импульсов выражение

$$\|\underline{p}\| = \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right] = \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right] = (\tilde{A} M A) \|\dot{q}\|.$$

Отсюда $\|\dot{q}\| = (\tilde{A} M A)^{-1} \|\underline{p}\|$, следовательно,

$$\begin{aligned} T_{\text{кин}} &= \frac{1}{2} \|\tilde{p}\| (\tilde{A} M A)^{-1} (\tilde{A} M A) (\tilde{A} M A)^{-1} \|\underline{p}\| = \frac{1}{2} \|\tilde{p}\| (A^{-1} M^{-1} \tilde{A}^{-1}) \|\underline{p}\| = \\ &= \frac{1}{2} \|\tilde{p}\| A^{-1} E \tilde{A}^{-1} \|\underline{p}\|. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Здесь и ниже матрицу M^{-1} будем обозначать символом E . Отсюда можно заключить, что для декартовых и обобщенных импульсов должно иметь место соотношение

$$\|\underline{p}\| = \tilde{A}^{-1} \|\tilde{p}\|,$$

где A^{-1} - матрица, выражающая скорости изменения криволинейных координат через декартовы скорости входящих в их состав атомов.

Обозначим в дальнейшем матрицу A^{-1} символом B . Таким образом, получаем следующий рецепт определения квадратной симметричной матрицы, элементы которой являются коэффициентами квадратичной формы, отвечающей кинетической энергии системы материальных точек, записанной в импульсном представлении (канонической форме): необходимо найти матрицу B (ее элементы могут быть векторами, тензорами, скалярами) и затем совершить скалярное умножение $(B \tilde{E} B)$. Весьма существенным является то, что совсем не обязательно искать сначала матрицу A , а затем обращать ее. Можно сразу искать матрицу B , что оказывается значительно проще.

В известном смысле можно рассматривать матрицы A и B как независимые, так как видно, что фактически для записи кинетической энергии в канонической форме нужно знать именно закон преобразования скоростей, но не координат.

Пусть мы определили подходящим образом обобщенные скорости для координат, характеризующих колебательные (относительные) движения ядер молекулы, вращение ее как целого и поступательное движение. Тогда структура матрицы B должна быть следующей:

$$B = \begin{bmatrix} B_{\text{кол}} \\ B_{\text{вр}} \\ B_{\text{пост}} \end{bmatrix}. \quad (3.4)$$

Здесь $B_{\text{кол}}$ и другие - прямоугольные субматрицы для определенных видов движений, размером соответственно $(3N - 6) \times 3N$; $3 \times 3N$ и $3 \times 3N$, где N - число атомов в молекуле.

ние (3.7а) скалярно на единичный вектор \underline{f}_{12} , проведенный в мгновенной плоскости валентного угла перпендикулярно мгновенному направляющему вектору \underline{e}_{01} внутрь угла (см. рис. 2). Получим

$$\dot{\nu}_1 = \dot{e}_{01} \underline{f}_{12} = \frac{1}{s_{01}} \underline{f}_{12} (\dot{i}_1 - \dot{i}_0). \quad (3.9a)$$

Соответственно для второй связи имеем

$$\dot{\nu}_2 = \dot{e}_{02} \underline{f}_{21} = \frac{1}{s_{02}} \underline{f}_{21} (\dot{i}_2 - \dot{i}_0). \quad (3.9б)$$

Положительному значению $\dot{\nu}_1$ соответствует поворот первой связи в сторону вектора \underline{f}_{12} , а положительному значению $\dot{\nu}_2$ соответствует поворот второй связи в сторону вектора \underline{f}_{21} . Так как эти векторы направлены навстречу друг другу, то скорость изменения валентного угла (уменьшения) будет равна

$$\dot{\nu} = \dot{\nu}_1 + \dot{\nu}_2 = -(\underline{f}_{12}/s_{01} + \underline{f}_{21}/s_{02}) \dot{i}_0 + \underline{f}_{12}/s_{01} \cdot \dot{i}_1 + \underline{f}_{21}/s_{02} \cdot \dot{i}_2. \quad (3.10)$$

Нам удалось опять-таки выразить скорость изменения естественной колебательной координаты через некоторые векторные коэффициенты и скорости смещений атомов, образующих данную естественную координату. Следовательно, мы получили выражение для элементов строки матрицы \underline{B} , соответствующей координате изменения валентного угла. Обычно для того, чтобы увеличению угла соответствовало положительное значение координаты ν , знаки в правой части (3.10) меняются на обратные. Тогда окончательно для элементов строки матрицы \underline{B} , отвечающей естественной координате изменения валентного угла, образованного атомами n, m, k с атомом k в вершине, получим соответственно

$$-\frac{f_{nm}}{s_{kn}}; \quad -\frac{f_{mn}}{s_{km}}; \quad \frac{f_{nm}}{s_{kn}} + \frac{f_{mn}}{s_{km}}.$$

Если подставить найденные выражения для элементов строк матрицы \underline{B} для координат изменения длин связей и валентных углов и совершить умножение согласно формуле $T = \underline{B} \underline{E} \underline{B}$, то мы увидим, что элементы τ_{ij} матрицы кинематических коэффициентов будут представлять собой линейные комбинации скалярных произведений векторов $\underline{e}_{kn}, \underline{f}_{nm}$. Как уже указывалось, эти скалярные произведения будут зависеть только от мгновенных значений углов между векторами, но не от положения этих векторов в пространстве декартовых координат. При колебательных движениях молекулы из-за изменения длин связей и валентных углов элементы τ_{ij} матрицы кинематических коэффициентов будут осциллировать около некоторых величин, соответствующих равновесным значениям длин связей и валентных углов. Они будут таким образом являться периодическими функциями времени или колебательных координат. Можно поэтому представить матрицу кинематических коэффициентов в следующей форме:

$$T(q) = T(0) + \Delta T(q), \quad (3.11)$$

где $T(0)$ соответствует матрице кинематических коэффициентов, вы-

численных для равновесной конфигурации молекулы, и $\Delta T(q)$ - матрице поправок к кинематическим коэффициентам, возникающим за счет колебательных отклонений от равновесной конфигурации молекулы.

Если совершаются малые колебания, то поправка $\Delta T(q)$ мала и ею можно пренебречь. Остается, следовательно, лишь та часть матрицы кинематических коэффициентов, которая отвечает равновесным значениям длин связей, валентных углов и других геометрических характеристик молекул. При практическом вычислении соответствующих коэффициентов можно тогда произвольным образом ввести систему декартовых координат, связав ее с равновесной геометрией многоатомной молекулы, и затем вычислить проекции всех равновесных ортов многоатомной молекулы на выбранную декартову систему координат. Тогда вычисление кинематических коэффициентов может быть выполнено по формуле

$$T = B_x E \underline{B}_x + B_y E \underline{B}_y + B_z E \underline{B}_z, \quad (3.12)$$

где B_x, B_y, B_z - матрицы, подобные матрице \underline{B} , в которых вместо направляющих векторов содержатся их проекции на оси выбранной декартовой системы координат.

Перейдем теперь к выводу выражений для естественных координат изменения угла между связью и плоскостью и угла между двумя плоскостями, проведенными через тройки атомов. Подобные координаты ξ возникают в тех случаях, когда мы хотим описать вращение, например, одной группы атомов вокруг другой или выход некоторой связи из плоскости, проведенной через группу атомов.

Например, в молекуле этилена (рис. 3) возникает колебательное движение, соответствующее вращениям двух групп CH_2 вокруг связи $\text{C}=\text{C}$. Соответствующая координата может быть введена как изменение двугранного угла между плоскостями, проведенными через CH_2 -группы. В той же молекуле совершаются колебания, схематически показанные на рис. 3. Они соответствуют различным поворотам плоскостей групп CH_2 . Соответствующие координаты могут быть введены как линейные комбинации координат изменений углов между связью $\text{C}=\text{C}$ и плоскостями CH_2 -групп.

Как известно, углы между плоскостями определяются по углу между нормальными, проведенными к этим плоскостям, а угол между некоторой прямой и плоскостью определяется как угол между этой прямой и нормалью к плоскости. Задача, следовательно, будет заключаться в вычислении скорости изменения нормали к некоторой плоскости, проведенной через тройку атомов при изменении положения всех этих атомов.

Выберем в молекуле некоторую тройку атомов 0, 1 и 2. Примем затем атом 0 за начальный и проведем направляющие векторы в сторону атомов 1 и 2 так, как показано на рис. 4. Обычно тройка атомов образует валентные углы, поэтому атом 0 помещается в центр валентного угла. Эта оговорка, однако, строго говоря, не является обязательной. Проведем через атомы 0, 1 и 2 плоскость.

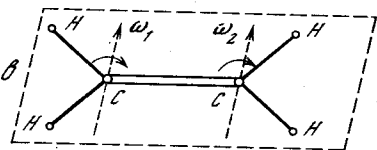
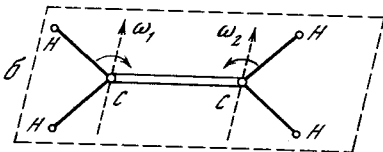
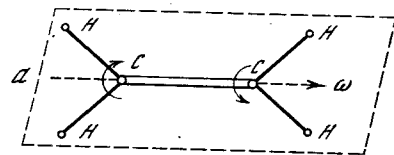


Рис. 3

Мгновенное положение плоскости определим нормалью к ней, равной

$$\underline{n} = \frac{1}{\sin \theta} (\underline{e}_{01} \times \underline{e}_{02}), \quad (3.13)$$

где θ - есть угол между векторами \underline{e}_{01} и \underline{e}_{02} и векторы умножаются векторно. Все величины в этой формуле являются функциями времени. При произвольных смещениях атомов нормаль будет меняться.

Для определения скорости ее изменения продифференцируем по времени выражение (3.13):

$$\begin{aligned} \dot{\underline{n}} &= -\frac{\dot{\theta} \cos \theta}{\sin^2 \theta} (\underline{e}_{01} \times \underline{e}_{02}) + \frac{1}{\sin \theta} (\dot{\underline{e}}_{01} \times \underline{e}_{02}) + \frac{1}{\sin \theta} (\underline{e}_{01} \times \dot{\underline{e}}_{02}) = \\ &= \frac{1}{\sin \theta} (\dot{\underline{e}}_{01} \times \underline{e}_{02}) - \frac{1}{\sin \theta} (\underline{e}_{02} \times \dot{\underline{e}}_{01}) - \frac{\dot{\theta} \cos \theta}{\sin^2 \theta} (\underline{e}_{01} \times \underline{e}_{02}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Скорость изменения, например, двугранного угла между двумя плоскостями I и II (рис. 5) будет по аналогии с рассмотренным выше случаем простого валентного угла складываться из скорости поворота каждой из нормалей навстречу друг другу внутрь угла между нормальными. Для каждой нормали эта скорость будет равна проекции скорости поворота нормали на вектор \underline{g}_I (или \underline{g}_{II}), проведенный в плоскости угла перпендикулярно соответствующей нормали (см. рис. 5). Таким образом, векторы \underline{g}_I и \underline{g}_{II} мы выбираем вполне аналогично случаю обычного валентного угла. Соответствующая ско-

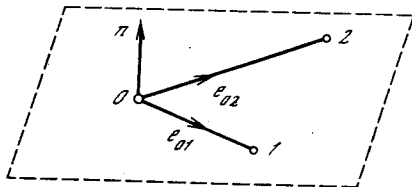


Рис. 4

Рис. 3. Возможные деформации молекулы этилена, описываемые неплоскими координатами

a - встречное вращение плоскостей групп CH_2 вокруг оси ω ; б - встречное вращение плоскостей групп CH_2 вокруг осей ω_1 и ω_2 ; в - вращение в одну сторону плоскостей групп CH_2 вокруг тех же осей

Рис. 4. К выводу формулы для поворота плоскости при колебании

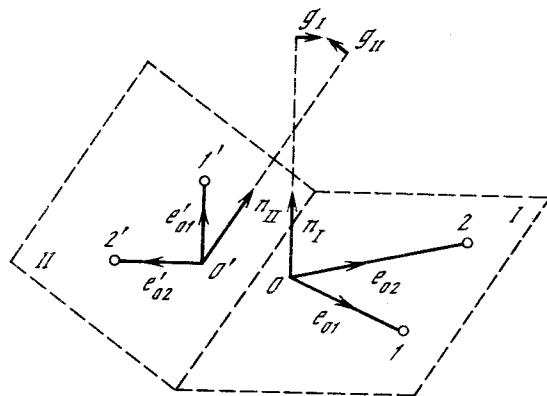


Рис. 5. Направления векторов \underline{g}_{II} и \underline{g}_I

рость изменения двугранного угла будет определяться выражением $\dot{\kappa} = \dot{\underline{n}}_I \underline{g}_I + \dot{\underline{n}}_{II} \underline{g}_{II}$. Для каждой составляющей получим соответственно

$$\dot{\underline{n}}_I \underline{g}_I = \underline{g}_I \dot{\underline{n}}_I = \frac{1}{\sin \theta} \underline{g}_I (\dot{\underline{e}}_{01} \times \underline{e}_{02}) - \frac{1}{\sin \theta} \underline{g}_I (\underline{e}_{02} \times \dot{\underline{e}}_{01}) \quad (3.15)$$

(произведение $\underline{g}_I (\underline{e}_{01} \times \underline{e}_{02})$ равняется нулю, так как вектор $(\underline{e}_{01} \times \underline{e}_{02}) \parallel \underline{n}_I \perp \underline{g}_I$). Производя перестановку векторов в смешанных произведениях, получим

$$\underline{g}_I \dot{\underline{n}}_I = \frac{1}{\sin \theta} \dot{\underline{e}}_{01} (\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) - \frac{1}{\sin \theta} \dot{\underline{e}}_{02} (\underline{e}_{01} \times \underline{g}_I).$$

Так как, кроме того (см. (3.7a), (3.7б)) $\dot{\underline{e}}_{01} = \frac{1}{s_{01}} (\dot{i}_1 - \dot{i}_0 - \dot{q}_1 \underline{e}_{01})$ и $\dot{\underline{e}}_{02} = \frac{1}{s_{02}} (\dot{i}_2 - \dot{i}_0 - \dot{q}_2 \underline{e}_{02})$, то отсюда, например,

$$\begin{aligned} \dot{\underline{e}}_{01} (\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) &= \frac{1}{s_{01}} (\dot{i}_1 - \dot{i}_0) (\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) - \frac{1}{s_{01}} \dot{q}_1 \underline{e}_{01} (\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) = \\ &= \frac{1}{s_{01}} (\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) (\dot{i}_1 - \dot{i}_0) = \frac{1}{s_{01}} \underline{n}_I \sin(\widehat{\underline{e}_{02}, \underline{g}_I}) (\dot{i}_1 - \dot{i}_0). \end{aligned}$$

Учтено, что произведение $\underline{e}_{01} (\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) = 0$, так как вектор $(\underline{e}_{02} \times \underline{g}_I) \parallel \underline{n}_I \perp \underline{e}_{01}$. Стало быть

$$\underline{g}_I \dot{\underline{n}}_I = \frac{\underline{n}_I}{s_{01} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{02}, \underline{g}_I}) (\dot{i}_1 - \dot{i}_0) - \frac{\underline{n}_I}{s_{02} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{01}, \underline{g}_I}) (\dot{i}_2 - \dot{i}_0). \quad (3.16)$$

Аналогичное выражение получим и для плоскости II

$$\begin{aligned} \underline{g}_{II} \dot{\underline{n}}_{II} &= \frac{\underline{n}_{II}}{s'_{01} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{02'}, \underline{g}_{II}}) (\dot{i}'_1 - \dot{i}'_0) - \\ &- \frac{\underline{n}_{II}}{s'_{02} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{01'}, \underline{g}_{II}}) (\dot{i}'_2 - \dot{i}'_0). \end{aligned}$$

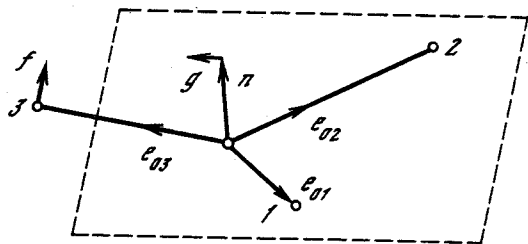


Рис. 6. Направления векторов \underline{g} и \underline{f}

Следовательно, скорость изменения двугранного угла между плоскостями, проходящими через две тройки атомов 1, 2, 0 и 1', 2', 0', будет равняться

$$\begin{aligned} \dot{\kappa} = & \underline{g}_I \dot{\underline{i}}_I + \underline{g}_{II} \dot{\underline{i}}_{II} = \frac{n_I}{s_{01} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{02}, \underline{g}_I})(\dot{\underline{i}}_1 - \dot{\underline{i}}_0) - \\ & - \frac{n_I}{s_{02} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{01}, \underline{g}_I})(\dot{\underline{i}}_2 - \dot{\underline{i}}_0) + \frac{n_{II}}{s_{01} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{0'2}, \underline{g}_{II}})(\dot{\underline{i}}'_1 - \dot{\underline{i}}'_0) - \\ & - \frac{n_{II}}{s_{0'2} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{0'1}, \underline{g}_{II}})(\dot{\underline{i}}'_2 - \dot{\underline{i}}'_0). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Снова мы выразили скорость изменения естественной колебательной координаты через скорости смещений образующих эти координаты атомов и некоторые векторные коэффициенты. На основании этой формулы для элементов строки матрицы \underline{B} получим

$$\begin{aligned} & \frac{n_I}{s_{kn} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{km}, \underline{g}_I}); \quad - \frac{n_I}{s_{kn} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{kn}, \underline{g}_I}); \\ & - \frac{n_I}{\sin \theta} \left[\frac{\sin(\widehat{\underline{e}_{km}, \underline{g}_I})}{s_{kn}} - \frac{\sin(\widehat{\underline{e}_{kn}, \underline{g}_I})}{s_{km}} \right] \end{aligned}$$

(если двугранный угол составляют плоскости, проведенные через атомы n, m, k и n', m', k') и аналогичные выражения для атомов второй плоскости, отмеченных штрихами.

Найдем теперь выражение для координаты изменения угла между связью и плоскостью. Угол между связью и плоскостью определяется по углу между нормалью к плоскости и самой связью. Для определения скорости изменения этого угла необходимо найти проекцию скорости поворота связи и нормали к плоскости соответствующего угла навстречу друг другу, как показано на рис. 6. Для характеристики этих скоростей введем векторы \underline{g} и \underline{f} .

Векторы эти, как и ранее, будем проводить внутрь угла, перпендикулярно соответственно связи и нормали. В полной аналогии с полученным ранее для соответствующей координаты (см. (3.16) и

(3.9)) найдем

$$\begin{aligned} \dot{\rho} = & \underline{g} \dot{\underline{n}} + \underline{f} \dot{\underline{e}}_{03} = \frac{n}{s_{01} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{02}, \underline{g}})(\dot{\underline{i}}_1 - \dot{\underline{i}}_0) - \\ & - \frac{n}{s_{02} \sin \theta} \sin(\widehat{\underline{e}_{01}, \underline{g}})(\dot{\underline{i}}_2 - \dot{\underline{i}}_0) + \frac{1}{s_{03}} \underline{f}(\dot{\underline{i}}_3 - \dot{\underline{i}}_0). \end{aligned} \quad (3.18)$$

На основании этого соотношения можно найти, подобно тому как это было сделано ранее, элементы соответствующей строки матрицы \underline{B} .

Формула (3.17) выведена в предположении, что все атомы двух плоскостей различны. При решении колебательной задачи может встретиться как такой частный случай, так и случай, когда часть из этих атомов является общей. Все формулы, выведенные выше, в этом случае сохраняются, но только надо иметь в виду, что некоторые атомы будут повторяться дважды.

Наряду с такими координатами для описания отдельных видов внутренних движений в молекуле могут быть использованы и используются и более сложные координаты, однако можно сказать, что любая мыслимая деформация многоатомной молекулы может быть выражена либо с помощью введенных выше координат, либо с помощью их линейных комбинаций. Так, например, в случае координаты в молекуле этана (рис. 7), которая описывает вращение CH_3 -групп вокруг одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ навстречу друг другу, целесообразно ввести координату, имеющую вид $\kappa = \frac{1}{\sqrt{3}}(\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3)$, где каждая из составляющих (κ_1, κ_2 или κ_3) представляет собой изменение двугранного угла HCC , один из которых показан на рис. 7. Из приведенных выше формул можно заключить, что любые колебательные координаты, какими бы сложными они ни были, выражаются через смещение атомов, входящих в состав данной координаты, т.е. через смещения атомов, которые приходят в движение при выбранной деформации.

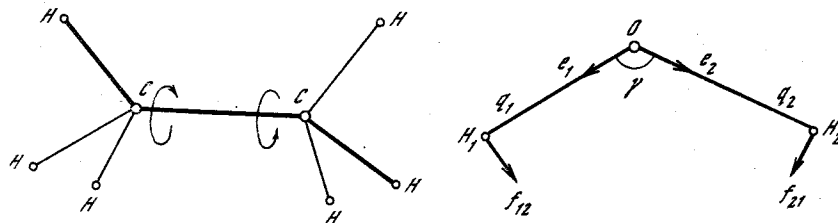


Рис. 7. Деформация встречного вращения групп CH_3 в молекулу этана вокруг связи $\text{C}-\text{C}$

Связи, образующие один из двугранных углов HCC , выделены жирными линиями

Рис. 8. Система естественных колебательных координат и ортов молекулы H_2O

§3.3. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ МАТРИЦЫ КИНЕМАТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

С помощью формул, выведенных в предыдущем параграфе, для любой молекулы можно составить матрицу перехода от скоростей смещений атомов из положения равновесия к естественным колебательным координатам. Рассмотрим пример – молекулу воды (рис. 8). В этой молекуле в качестве естественных колебательных координат примем изменения длины первой связи, второй связи и валентного угла. Составим таблицу, содержащую 3 строки и 3 столбца. Каждый столбец будет отвечать одному из атомов молекулы, каждая строка – одной из естественных координат. В клетках таких таблиц необходимо расположить элементы матрицы \underline{B} , отвечающие каждой координате. Если ввести направляющие орты $\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{f}_{12}, \underline{f}_{21}$, то тогда, очевидно, получим

$$\underline{B} = \begin{matrix} & \begin{matrix} H_1 & H_2 & 0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} a_1 \\ a_2 \\ \gamma \end{matrix} & \begin{bmatrix} \underline{e}_1 & 0 & -\underline{e}_1 \\ 0 & \underline{e}_2 & -\underline{e}_2 \\ -\frac{\underline{f}_{12}}{s_{OH}} & -\frac{\underline{f}_{21}}{s_{OH}} & \frac{\underline{f}_{12}}{s_{OH}} + \frac{\underline{f}_{21}}{s_{OH}} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (3.19)$$

Эта таблица и представляет собой матрицу \underline{B} для молекулы воды. Матрицу кинематических коэффициентов можно будет получить, совершив умножение $T = \underline{B}\underline{E}\underline{B}$.

Заметим, что при практических вычислениях удобно пользоваться безразмерной шкалой, употребляя вместо обычных обратных длин связей безразмерные величины $\sigma_k = s_0/s_k$, где в качестве s_0 берется равновесная длина связи в молекуле метана. Таким образом, $\sigma_k = 1,09/s_k$.

Вместо масс атомов также целесообразно пользоваться безразмерными величинами $\epsilon_i = m_0/m_i$. В качестве m_0 выбирается так называемая спектроскопическая масса водорода, которая равна $m_0 = 1,088$ а.е. Если воспользоваться подобными обозначениями, то для строки матрицы \underline{B} молекулы воды, отвечающей угловой координате, получим

$$-\sigma_{OH} \underline{f}_{12}; \quad -\sigma_{OH} \underline{f}_{21}; \quad \sigma_{OH} \underline{f}_{12} + \sigma_{OH} \underline{f}_{21}.$$

Чтобы получить матрицу кинематических коэффициентов, снова нужно составить произведение $T = \underline{B}\underline{E}\underline{B}$ и совершить необходимое умножение.

Напишем результат подобного умножения, например, для молекулы воды. Тогда получим матрицу вида

$$\begin{bmatrix} \epsilon_H + \epsilon_O & \epsilon_O \cos\theta & -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta \\ \epsilon_O \cos\theta & \epsilon_H + \epsilon_O & -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta \\ -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta & -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta & \epsilon_O (2\sigma_{OH}^2 + 2\sigma_{OH}^2 \cos\theta) + 2\epsilon_H \sigma_{OH}^2 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Каждая из клеток этой матрицы определяет, как говорят, элементы взаимодействия соответствующих естественных колебательных координат. Так, например, клетка матрицы с индексами 1 1 представляет собой элемент взаимодействия координаты растяжения первой связи с собой. Соответствующий элемент равен

$$\epsilon_H + \epsilon_O = r_{11} \quad (3.21)$$

Клетка с индексами 1 2 представляет собой элемент взаимодействия координат растяжения двух связей. Этот элемент равен

$$r_{12} = \epsilon_O \cos\theta \quad (3.22)$$

Клетка с индексами 1 3 представляет собой элемент взаимодействия координаты растяжения первой связи и угла и т.д.

Из выписанных формул видно, что элемент взаимодействия координаты некоторой связи с собой равен просто сумме обратных безразмерных масс атомов, образующих эту координату. Очевидно, что точно такая же формула будет получаться и во всех случаях любых произвольных молекул. Значит, выражение $\epsilon_k + \epsilon_n = r_{ii}$ дает стандартное выражение для кинематического коэффициента, соответствующего взаимодействию связи с самой собой (k и n – индексы атомов связи). Для взаимодействия двух координат растяжения связей получим тоже стандартную формулу $\epsilon_k \cos\theta = r_{ij}$ (k – индекс атома

вершины и θ – величина валентного угла). Для взаимодействия координат угла и данной связи будем иметь стандартную формулу

$$r_{ij} = -\epsilon_n \sigma_m \sin\theta \quad (3.23)$$

(n – индекс атома вершины валентного угла θ и σ_m – обратная длина связи, противоположащей данной).

Подобные рассуждения можно продолжить, и тогда можно прийти к заключению, что для всех типов колебательных координат и их взаимодействий можно получить стандартные формулы, которые будут зависеть только от рода колебательных координат, но не от конкретных молекул. Вычисление всех кинематических коэффициентов может быть тогда произведено по подобным стандартным формулам, что ранее и делалось.

Заметим, однако, что сейчас подавляющее большинство практических вычислений производится на ЭВМ. Использование стандартных формул для кинематических коэффициентов в этом случае оказывается невыгодным из-за громоздкости этих формул для сложных случаев и очень большого их числа. Поэтому мы ограничимся здесь только замечаниями о возможности их составления, не приводя соответствующих таблиц.

Рассмотрим некоторые важнейшие свойства кинематических коэффициентов. Прежде всего учтем, что так как $T = \underline{B}\underline{E}\underline{B}$, то кинематический коэффициент, соответствующий взаимодействию i -й и j -й координат, должен иметь вид

$$r_{ij} = \sum_k^n \epsilon_k b_{ik} b_{jk} \quad (3.24)$$

§3.3. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ МАТРИЦЫ КИНЕМАТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

С помощью формул, выведенных в предыдущем параграфе, для любой молекулы можно составить матрицу перехода от скоростей смещений атомов из положения равновесия к естественным колебательным координатам. Рассмотрим пример – молекулу воды (рис. 8). В этой молекуле в качестве естественных колебательных координат примем изменения длины первой связи, второй связи и валентного угла. Составим таблицу, содержащую 3 строки и 3 столбца. Каждый столбец будет отвечать одному из атомов молекулы, каждая строка – одной из естественных координат. В клетках таких таблиц необходимо расположить элементы матрицы \underline{B} , отвечающие каждой координате. Если ввести направляющие орты $\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{f}_{12}, \underline{f}_{21}$, то тогда, очевидно, получим

$$\underline{B} = \begin{matrix} & \begin{matrix} H_1 & H_2 & 0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{matrix} & \begin{bmatrix} \underline{e}_1 & 0 & -\underline{e}_1 \\ 0 & \underline{e}_2 & -\underline{e}_2 \\ -\frac{\underline{f}_{12}}{s_{OH}} & -\frac{\underline{f}_{21}}{s_{OH}} & \frac{\underline{f}_{12}}{s_{OH}} + \frac{\underline{f}_{21}}{s_{OH}} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (3.19)$$

Эта таблица и представляет собой матрицу \underline{B} для молекулы воды. Матрицу кинематических коэффициентов можно будет получить, совершив умножение $T = \underline{B}\underline{E}\underline{B}$.

Заметим, что при практических вычислениях удобно пользоваться безразмерной шкалой, употребляя вместо обычных обратных длин связей безразмерные величины $\sigma_k = s_0/s_k$, где в качестве s_0 берется равновесная длина связи в молекуле метана. Таким образом, $\sigma_k = 1,09/s_k$.

Вместо масс атомов также целесообразно пользоваться безразмерными величинами $\epsilon_i = m_0/m_i$. В качестве m_0 выбирается так называемая спектроскопическая масса водорода, которая равна $m_0 = 1,088$ а.е. Если воспользоваться подобными обозначениями, то для строки матрицы \underline{B} молекулы воды, отвечающей угловой координате, получим

$$-\sigma_{OH}\underline{f}_{12}; \quad -\sigma_{OH}\underline{f}_{21}; \quad \sigma_{OH}\underline{f}_{12} + \sigma_{OH}\underline{f}_{21}.$$

Чтобы получить матрицу кинематических коэффициентов, снова нужно составить произведение $T = \underline{B}\underline{E}\underline{B}$ и совершить необходимое умножение.

Напишем результат подобного умножения, например, для молекулы воды. Тогда получим матрицу вида

$$\begin{bmatrix} \epsilon_H + \epsilon_O & \epsilon_O \cos\theta & -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta \\ \epsilon_O \cos\theta & \epsilon_H + \epsilon_O & -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta \\ -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta & -\epsilon_O \sigma_{OH} \sin\theta & \epsilon_O (2\sigma_{OH}^2 + 2\sigma_{OH}^2 \cos\theta) + 2\epsilon_H \sigma_{OH}^2 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Каждая из клеток этой матрицы определяет, как говорят, элементы взаимодействия соответствующих естественных колебательных координат. Так, например, клетка матрицы с индексами 1 1 представляет собой элемент взаимодействия координаты растяжения первой связи с собой. Соответствующий элемент равен

$$\epsilon_H + \epsilon_O = \tau_{11} \quad (3.21)$$

Клетка с индексами 1 2 представляет собой элемент взаимодействия координат растяжения двух связей. Этот элемент равен

$$\tau_{12} = \epsilon_O \cos\theta. \quad (3.22)$$

Клетка с индексами 1 3 представляет собой элемент взаимодействия координаты растяжения первой связи и угла и т.д.

Из выписанных формул видно, что элемент взаимодействия координаты некоторой связи с собой равен просто сумме обратных безразмерных масс атомов, образующих эту координату. Очевидно, что точно такая же формула будет получаться и во всех случаях любых произвольных молекул. Значит, выражение $\epsilon_k + \epsilon_n = \tau_{ii}$ дает стандартное выражение для кинематического коэффициента, соответствующего взаимодействию связи с самой собой (k и n – индексы атомов связи).

Для взаимодействия двух координат растяжения связей получим тоже стандартную формулу $\epsilon_k \cos\theta = \tau_{ij}$ (k – индекс атома вершины и θ – величина валентного угла). Для взаимодействия координат угла и данной связи будем иметь стандартную формулу

$$\tau_{ij} = -\epsilon_n \sigma_m \sin\theta \quad (3.23)$$

(n – индекс атома вершины валентного угла θ и σ_m – обратная длина связи, противоположащей данной).

Подобные рассуждения можно продолжить, и тогда можно прийти к заключению, что для всех типов колебательных координат и их взаимодействий можно получить стандартные формулы, которые будут зависеть только от рода колебательных координат, но не от конкретных молекул. Вычисление всех кинематических коэффициентов может быть тогда произведено по подобным стандартным формулам, что ранее и делалось.

Заметим, однако, что сейчас подавляющее большинство практических вычислений производится на ЭВМ. Использование стандартных формул для кинематических коэффициентов в этом случае оказывается невыгодным из-за громоздкости этих формул для сложных случаев и очень большого их числа. Поэтому мы ограничимся здесь только замечаниями о возможности их составления, не приводя соответствующих таблиц.

Рассмотрим некоторые важнейшие свойства кинематических коэффициентов. Прежде всего учтем, что так как $T = \underline{B}\underline{E}\underline{B}$, то кинематический коэффициент, соответствующий взаимодействию i -й и j -й координат, должен иметь вид

$$\tau_{ij} = \sum_k^n \epsilon_k b_{ik} b_{jk}. \quad (3.24)$$

Индекс k соответствует номеру атома. Так как каждая координата выражается только через смещения атомов, образующих эту координату, то отсюда следует, что если данные структурные элементы, изменения геометрии которых приняты за естественные колебательные координаты, не содержат общих атомов, то соответствующие элементы кинематического взаимодействия таких координат будут равны нулю.

Второе свойство состоит в том, что сумма всех элементов, расположенных в одной строке, равняется нулю. Это непосредственно видно из формул для элементов матрицы \underline{B} ; которые были приведены в предыдущем параграфе. Такое требование обеспечивает неизменность всех геометрических параметров молекулы при ее поступательном движении.

Третье свойство элементов этой матрицы заключается в следующем: сумма попарных векторных произведений всех элементов каждой строки матрицы \underline{B} на радиусы-векторы всех атомов тоже равняется нулю. Это свойство следует из требования неизменности всех геометрических параметров молекулы при повороте молекулы как целого вокруг любой произвольной оси.

§3.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ ИЗ ПОЛОЖЕНИЙ РАВНОВЕСИЯ

Получим выражения для скоростей смещений атомов из положения равновесия через скорости изменения естественных колебательных координат. Для этого поступим следующим образом.

Мы знаем, что декартовы импульсы атомов выражаются через импульсы, сопряженные естественным колебательным координатам с помощью матричного выражения

$$||\underline{p}|| = \underline{B} ||\dot{p}||.$$

Заметим, что поскольку для элементов одной строки матрицы \underline{B} имеют место свойства, отмеченные в конце предыдущего параграфа, то отсюда становится понятным, что преобразование от естественных импульсов к декартовым определено только с точностью до поступательного движения и вращений молекулы как целого. Таким образом, если задан набор импульсов, отвечающих данному изменению естественных колебательных координат, то мы можем найти, очевидно, только декартовы импульсы, соответствующие чисто колебательным движениям.

Умножим далее выражение $||\underline{p}|| = \underline{B} ||\dot{p}||$ слева на матрицу \underline{E} . Очевидно, что

$$\underline{E} ||\underline{p}|| = ||\dot{\underline{r}}|| = \underline{E}\underline{B} ||\dot{p}||.$$

В самом деле, умножение диагональной матрицы на матрицу-столбец справа означает умножение всех элементов этого столбца на соответствующий диагональный элемент левой матрицы. Для каждого элемента, стало быть, получим

$$\epsilon_i \underline{p}_i = \dot{\underline{r}}_i.$$

Далее воспользуемся матрицей L_p , которая связывает импульсы, сопряженные нормальным колебательным координатам, и импульсы, сопряженные естественным колебательным координатам. В результате найдем

$$||\dot{\underline{r}}|| = \underline{E}\underline{B}L_p ||P|| \quad (||P|| = L_p ||P||).$$

В силу нормировки сопряженные нормальным координатам импульсы просто равны скоростям изменения соответствующих нормальных координат. Отсюда можем найти

$$||\dot{\underline{r}}|| = \underline{E}\underline{B}L_p ||\dot{Q}||. \quad (3.25)$$

В случае малых колебаний можно считать, что $\underline{B} = \text{const}$, и тогда

$$||\delta \underline{r}|| = \underline{E}\underline{B}L_p ||Q||,$$

для k -го нормального колебания, следовательно, получим

$$||\delta \underline{r}||^{(k)} = \underline{E}\underline{B} ||l_p||^{(k)} Q_k. \quad (3.26)$$

Здесь $\delta \underline{r} = \underline{r} - \underline{r}_0$ - приращение радиуса-вектора некоторого атома при колебании.

Если воспользоваться соотношением

$$L_p = \Theta L_q \quad (\text{где } \Theta = T^{-1}),$$

то для независимых координат получим также формулу

$$||\delta \underline{r}||^{(k)} = \underline{E}\underline{B}\Theta ||l_q||^{(k)} Q_k. \quad (3.27)$$

§3.5. АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОПРАВОК НА КИНЕМАТИЧЕСКУЮ АНГАРМОНИЧНОСТЬ

В § 2.4 указывалось, что ангармоническая задача может быть решена вариационным методом с пробной функцией в форме линейной комбинации гармонических колебательных функций. При этом возникает проблема вычисления производных от элементов кинематической матрицы по колебательным координатам. На первый взгляд эта операция не может вызвать затруднений, так как все эти коэффициенты могут быть явно выражены через длины связей и углы между ними для молекул любой сложности. Однако на самом деле положение иное. Действительно, число различных формул для кинематических коэффициентов, особенно при использовании произвольных координат (плоских, неплоских, изгибов линейных участков, линейных комбинаций естественных), становится слишком большим, а сами формулы, в особенности же для производных, весьма громоздки. Не случайно даже при решении гармонической задачи при использовании ЭВМ, как указывалось выше, подобными формулами сейчас не пользуются. Тем более это нерационально для ангармонического случая. С полной уверенностью можно сказать, что на этом пути удобной расчетной схемы, пригодной для молекул произвольного строения и сложности, построить нельзя. Необходимо искать дру-

гие способы, чему и посвящен настоящий параграф. Будем исходить из выражения (1.11), переписав его в форме

$$\hat{T}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial q_i} \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{ij} \frac{1}{D(T)} \frac{\partial D(T)}{\partial q_i} \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (3.28)$$

В качестве колебательных координат примем сразу нормальные координаты гармонического приближения, представляющие собой линейные комбинации естественных с соответствующим образом найденными постоянными коэффициентами. Матрица кинематических коэффициентов в этих координатах будет иметь вид

$$T = \tilde{L}_p \underline{B} \underline{E} \tilde{B} \underline{L}_p, \quad (3.29)$$

где \underline{B} — обычная матрица перехода от декартовых скоростей атомов к скоростям изменения естественных координат и \underline{L}_p — матрица преобразования нормальных к естественным импульсам. Важно отметить, что матрица \underline{L}_p может быть как квадратной, так и прямоугольной, если система естественных координат избыточна. Произведение $(\underline{B}\tilde{E})$ зависит от выбранных естественных координат и, значит, и матрица (3.29) также зависит от колебательных координат. Для нахождения явного вида этой зависимости представим матрицу T в (3.29) в виде ряда по колебательным координатам. Получим, учитывая выбор матрицы \underline{L}_p ,

$$\begin{aligned} T = & I + \sum_k \tilde{L}_p \left[\left(\frac{\partial \underline{B}}{\partial Q_k} \right)_0 \underline{E} \tilde{B}_0 + \underline{B}_0 \underline{E} \left(\frac{\partial \tilde{B}}{\partial Q_k} \right)_0 \right] \underline{L}_p Q_k + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k,n} \tilde{L}_p \left[\left(\frac{\partial^2 \underline{B}}{\partial Q_k \partial Q_n} \right)_0 \underline{E} \tilde{B}_0 + \left(\frac{\partial \underline{B}}{\partial Q_k} \right)_0 \underline{E} \left(\frac{\partial \tilde{B}}{\partial Q_n} \right)_0 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial \underline{B}}{\partial Q_n} \right)_0 \underline{E} \left(\frac{\partial \tilde{B}}{\partial Q_k} \right)_0 + \underline{B}_0 \underline{E} \left(\frac{\partial^2 \tilde{B}}{\partial Q_k \partial Q_n} \right)_0 \right] \underline{L}_p Q_k Q_n. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Ограничимся двумя членами разложения. Скалярные произведения вида $(\partial \underline{B} / \partial Q_k) \underline{E} \tilde{B}$ и другие инвариантны относительно вращения молекулы как целого и поэтому можно зафиксировать в пространстве некоторое отвечающее равновесному состоянию молекулы расположение всех ортов естественных координат, входящих в матрицу \underline{B} и вычислять производные $\partial \underline{B} / \partial Q_k$, $\partial^2 \underline{B} / \partial Q_k \partial Q_n$ около этого положения. Для вычисления производных от элементов матрицы \underline{B} воспользуемся тем, что из верного для любых амплитуд выражения $\|\dot{\underline{r}}\| = \underline{E} \tilde{B} \underline{L}_p \|\dot{Q}\|$, где $\|\dot{\underline{r}}\|$ — столбец декартовых скоростей атомов и $\|\dot{Q}\|$ — столбец скоростей нормальных координат, без дополнительных допущений следует, что

$$\|\dot{\underline{r}}\| = S^{-1} (\Delta \underline{E} \tilde{B} \underline{L}_p - \underline{E}' \underline{L}_q) \|\dot{Q}\|. \quad (3.31)$$

Здесь \underline{L}_q — матрица перехода от нормальных координат к естественным; \underline{E}' — прямоугольная матрица, в каждой строке которой отличен от нуля только один элемент, равный орту данной связи и расположенный в клетке, отвечающей номеру координаты, имеющей смысл растяжения данной связи. Матрица Δ определяет порядок вычитания радиус-векторов атомов при формировании каждого вектора связи.

На основании (3.31) для полных дифференциалов векторов \underline{e}_m (ортов связей) имеем

$$\|d\underline{e}_m\| = S^{-1} (\Delta \underline{E} \tilde{B} \underline{L}_p - \underline{E}' \underline{L}_q) \|dQ\|. \quad (3.32)$$

Стало быть, матрица $S^{-1} (\Delta \underline{E} \tilde{B} \underline{L}_p - \underline{E}' \underline{L}_q)$ представляет собой матрицу частных производных всех ортов связей по координатам Q_k . Поскольку эти производные выражаются снова через элементы матрицы \underline{B} , то не составляет труда найти и вторые производные от векторов \underline{e}_m по координатам Q_k и т.д.

Знание способа вычисления производных от ортов связей позволяет найти производные и других ортов, входящих в состав матрицы \underline{B} . Для угловых координат надо найти производные

$$\frac{\partial}{\partial Q_k} \left(\frac{f_{mn}}{s_m} \right) = -\frac{1}{s_m} l_{mk} \frac{f_{mn}}{s_m} + \frac{1}{s_m} \frac{\partial}{\partial Q_k} f_{mn},$$

где l_{mk} — элемент матрицы \underline{L}_q , отвечающий номеру столбца данной нормальной координаты и номеру строки соответствующей естественной координаты изменения длины связи.

Для нелинейных участков производные от векторов f_{mn} проще всего вычислять по формуле

$$\frac{\partial f_{mn}}{\partial Q} = \frac{1}{\sin \theta} \left[\left(\frac{\partial \underline{e}_m}{\partial Q} \times \underline{e}_n \right) \times \underline{e}_m + \left(\underline{e}_m \times \frac{\partial \underline{e}_n}{\partial Q} \right) \times \underline{e}_m + \underline{e}_m \times \underline{e}_n \times \frac{\partial \underline{e}_m}{\partial Q} \right],$$

сразу получающейся дифференцированием выражения

$$f_{mn} = \frac{1}{\sin \theta_{mn}} (\underline{e}_m \times \underline{e}_n) \times \underline{e}_m.$$

При вычислении производных от векторов f_{mn} для линейных участков следует воспользоваться приемом, принятым в валентно-оптической теории интенсивностей в спектрах КР (см. [8], с. 624, 625). Тогда имеем

$$\frac{\partial f_{mn}}{\partial Q_k} = - \left(\frac{f_{mn}}{s_m} \frac{\partial \underline{e}_m}{\partial Q_k} \right) \underline{e}_m.$$

Строки матрицы \underline{B} , относящиеся к неплоским координатам, содержат векторы \underline{n} (нормали) и \underline{g} . Последние в двугранных углах играют ту же роль, что векторы \underline{f} в обычных валентных углах. Поэтому вычисления производных от них по координатам могут быть произведены аналогичным путем.

Таким образом, методы вычисления производных от элементов матрицы \underline{B} по нормальным координатам указаны. Существенно, что

при этом могут быть использованы величины, определяемые уже в гармоническом приближении при нахождении частот колебаний и их интенсивностей в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния.

Вычисляя производные $\partial V/\partial Q_k$ и другие в окрестности положения равновесия, можно найти численно все коэффициенты в разложении матрицы T в ряд по нормальным координатам гармонического приближения.

Далее целесообразно учесть следующее. Если рассматриваются колебания не очень большой амплитуды, то значение производной $\partial T/\partial q_i$ будет с хорошей точностью отвечать таковому, взятому при равновесном положении. Кроме того, матрицы T и T^{-1} близки к единичным.

Таким образом, мы получаем существенное упрощение при вычислении всей кинетической части уравнения Шредингера, которая окончательно будет иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{кин}} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,n,m} \left(\frac{\partial r_{kn}}{\partial Q_m} \right)_0 \frac{\partial}{\partial Q_k} Q_m \frac{\partial}{\partial Q_n} - \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,n,m,l} \left(\frac{\partial^2 r_{kn}}{\partial Q_m \partial Q_l} \right)_0 \frac{\partial}{\partial Q_k} Q_m Q_l \frac{\partial}{\partial Q_n} + \\ & + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{k,n} \left(\frac{\partial}{\partial Q_k} \text{Sp} T \right)_0 \left[\delta_{kn} + \sum_m \left(\frac{\partial r_{kn}}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m \right] \frac{\partial}{\partial Q_n} \end{aligned} \quad (3.33)$$

(с точностью до членов второго порядка малости).

Соответствующее преобразование потенциальной части не вызывает затруднений.

ГЛАВА 4 СВОЙСТВА СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§4.1. ВИД ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ И ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ

Как уже указывалось в главе 1, потенциальная поверхность многоатомной молекулы для отдельных электронных состояний может иметь минимум. Наряду с такими простейшими потенциальными поверхностями могут быть и более сложные, такие, в которых минимумы имеются лишь для части координат, а для некоторых координат получаются сечения, обладающие либо двумя, либо многими минимумами. Сечения с двумя минимумами возникают, например, в молекуле аммиака для тех деформаций молекулы, которые соот-

ветствуют прохождению атома азота через плоскость, образованную атомами водорода. Сечения с многими минимумами возникают, в частности, при наличии у молекулы различных поворотных изомеров и соответствуют потенциальной кривой, получающейся при вращении одной группы атомов молекулы относительно другой группы вокруг одиночной связи.

В тех случаях, когда по большинству координат потенциальная поверхность имеет выраженный и достаточно глубокий минимум, а для небольшого числа координат получаются сечения либо с двумя, либо со многими минимумами, молекула в пределах соответствующей потенциальной поверхности может совершать колебательное движение. При этом в число колебательных движений мы включаем и возможное вращение одной части молекулы относительно другой вокруг единичной связи. Для координат, потенциальная поверхность которых имеет выраженный минимум, удобно представить потенциальную поверхность в окрестности соответствующего минимума в форме ряда по колебательным координатам. В более сложных случаях можно употреблять и другие функции. Так, например, при решении задачи о колебательных уровнях энергии в молекуле аммиака для координаты ρ , соответствующей прохождению атома азота через плоскость H_3 , можно воспользоваться потенциалом в форме

$$V(\rho) = k\rho^2 + a \exp(-b\rho^2). \quad (4.1)$$

Для потенциала, описывающего вращение одной группы CH_3 в молекуле этана навстречу другой группе вокруг одинарной связи C-C, мы получаем функцию, которая в простейшем варианте имеет вид

$$V(\phi) = V_0(1 - \cos 3\phi). \quad (4.2)$$

В общем случае потенциальную функцию многоатомной молекулы можно представить в виде

$$V = V_{\text{кол}} + V_{\text{инв}} + V_{\text{вр}} + V_{\text{взаим}}. \quad (4.3)$$

Первая часть этого потенциала, являющаяся суммой

$$\begin{aligned} V_{\text{кол}} = & \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 E_e}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots = \\ = & \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum u_{ijk} q_i q_j q_k + \dots, \end{aligned} \quad (4.4)$$

представляет собой изображение потенциальной поверхности для той совокупности колебательных координат, которая имеет минимум. Член $V_{\text{инв}} + V_{\text{вр}}$ отвечает потенциальной энергии для координат, соответствующее сечение потенциальной поверхности которых имеет два или более минимумов. Слагаемое $V_{\text{взаим}}$ включает ту часть потенциала, которая соответствует взаимодействию инверсионных и вращательных координат с колебательными и друг с другом.

Может случиться, что поверхность потенциальной энергии имеет форму протяженного или кольцевого оврага. Колебательное движение в этом случае, связанное с деформацией молекулы, приобретает ряд специфических черт, на которых мы, однако, не имеем возможности останавливаться.

В подавляющем большинстве случаев реальных молекул, особенно для основных электронных состояний, потенциальная поверхность имеет один минимум. В этом случае соответствующая потенциальная функция упрощается и принимает вид (4.4). Разложение в ряд удобно в окрестности минимума потенциальной функции или в окрестности равновесного состояния молекулы, так как равновесное состояние как раз и соответствует минимуму потенциальной поверхности. Безразлично, в зависимых или независимых колебательных координатах ведется все рассмотрение. Можно показать, что в разложении потенциальной энергии в ряд по колебательным координатам линейный член обращается в нуль, если только связь между колебательными координатами передается однородной функцией.

Поскольку колебания совершаются около минимума потенциальной поверхности, то все производные $u_{ij} = (\partial^2 E_e / \partial q_i^2)_0$ (диагональные силовые постоянные) должны быть положительными. Нендиagonalные силовые постоянные $u_{ij} = (\partial^2 E_e / \partial q_i \partial q_j)_0$ могут быть и положительными, и отрицательными, но в целом квадратичная форма $\Delta E_e = \frac{1}{2} \sum u_{ij} q_i q_j$ должна быть положительно определенной.

Потенциальная поверхность $E_e(Q)$ в адиабатическом приближении образуется точками, отвечающими собственным числам электронного уравнения (1.2) при всевозможных фиксированных относительных расположениях ядер. Поэтому с квантовой точки зрения данная силовая постоянная u_{ij} представляет собой вторую производную от E_m , где m — индекс электронного состояния по принятым координатам ядер. Проанализируем эти производные. Для получения соответствующих выражений будем исходить из равенства

$$E_m = \int \Psi_{em} \hat{H}_e \Psi_{em} dv.$$

Здесь \hat{H}_e — оператор электронного уравнения (1.2); E_m и Ψ_{em} — собственное число и функция выбранного электронного состояния. Интегрирование здесь и ниже ведется только по электронным координатам и поэтому интеграл будет как от параметров зависеть от ядерных координат.

В дальнейшем в этой главе речь будет идти только об электронных собственных числах и функциях одного (обычно основного) состояния и с целью упрощения записи индексы при E и Ψ опускаем.

Для производной $\partial E / \partial q$, где q — произвольная ядерная координата, получаем

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \int \Psi \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} \Psi dv + \int \frac{\partial \Psi}{\partial q} \hat{H} \Psi dv + \int \Psi \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial q} dv.$$

Так как собственные функции Ψ нормированы, а оператор \hat{H} самосопряженный, то сумма второго и третьего членов обращается в нуль и окончательно

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \int \Psi \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} \Psi dv. \quad (4.5)$$

В операторе \hat{H} явно зависят от ядерных координат только члены V_{en} и V_{nn} , поэтому можно записать

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \int \rho \frac{\partial V_{en}}{\partial q} dv + \frac{\partial V_{nn}}{\partial q}. \quad (4.6)$$

Здесь учтено, что оператор $\partial V_{en} / \partial q$ не дифференциальный (коммутирует с функцией Ψ) и что $\Psi^2 = \rho$, где ρ — плотность электронного заряда молекулы.

Для выяснения физического смысла слагаемых в (4.6) обратимся сначала ко второму из них. Имеем

$$V_{nn} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{z_\alpha z_\beta}{l_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_\alpha z_\beta}{l_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum z_\alpha \phi_\alpha^{(n)}.$$

Здесь $\phi_\alpha^{(n)}$ — потенциал, создаваемый всеми ядрами, кроме ядра с индексом α , в месте расположения этого ядра. Учтем далее, что для пары зарядов с индексами α и β

$$z_\alpha \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial r_\alpha} = -z_\beta \frac{\partial \phi_\beta}{\partial r_\alpha}$$

и поэтому

$$\frac{\partial V_{nn}}{\partial r_\alpha} = z_\alpha \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial r_\alpha} = -z_\alpha E_\alpha.$$

Тогда выражение $\partial V_{nn} / \partial q$ можно будет записать в форме

$$\frac{\partial V_{nn}}{\partial q} = \sum_\alpha z_\alpha \frac{\partial \phi_\alpha^{(n)}}{\partial r_\alpha} \frac{\partial r_\alpha}{\partial q} = -\sum_\alpha z_\alpha E_\alpha \frac{\partial r_\alpha}{\partial q} = -\sum_\alpha E_\alpha \frac{\partial r_\alpha}{\partial q}. \quad (4.7)$$

Здесь r_α — радиус-вектор ядра с индексом α и E_α — напряженность электрического поля, создаваемого всеми ядрами, кроме ядра α , в месте расположения последнего. Вектор $E_\alpha^{(n)}$ представляет собой силу, действующую на данное ядро со стороны других ядер.

Оператор $V_{en} = -\sum_{i, \alpha} z_\alpha \frac{1}{l_{i\alpha}}$ имеет ту же структуру, что и V_{nn} , поэтому его можно записать с помощью потенциалов $\phi_\alpha^{(e)}$ поля, создаваемого всеми электронами (отрицательными единичными зарядами), размещенными в точках с координатами r_i ; в местах расположения ядер с индексами α .

В соответствии с этим для интеграла $\int \rho \frac{\partial V_{en}}{\partial q} dv$ получим

$$\int \rho \frac{\partial V_{en}}{\partial q} dv = -\sum_\alpha \frac{\partial r_\alpha}{\partial q} \left(z_\alpha \int \rho \frac{\partial \phi_\alpha^{(e)}}{\partial r_\alpha} dv \right) = \sum_\alpha \frac{\partial r_\alpha}{\partial q} \left(z_\alpha \int \rho E_\alpha^{(e)} dv \right). \quad (4.8)$$

Интеграл $\int \rho E_a^{(e)} dv$ представляет собой величину напряженности электростатического поля, создаваемого в месте расположения ядра с индексом a непрерывно распределенным с плотностью $\rho = \rho(x, y, z)$ зарядом (электронным облаком). Поэтому окончательно можно записать

$$\int \rho \frac{\partial V_{en}}{\partial q} dv = \sum_a z_a E_a^{(e)} \frac{\partial r_a}{\partial q} = \sum_a F_a^{(e)} \frac{\partial r_a}{\partial q} \quad (4.9)$$

Здесь $F_a^{(e)}$ — сила кулоновского воздействия полного электронного распределения заряда на ядро с индексом a .

Следовательно, для производной $\partial E / \partial q$ получим

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \sum_a \left(-F_a^{(n)} + F_a^{(e)} \right) \frac{\partial r_a}{\partial q} = \sum_a F_a \frac{\partial r_a}{\partial q} \quad (4.10)$$

В равновесном положении ядерная и электронная составляющие полной силы, действующей на ядра молекулы, компенсируются. При смещении атомов из положений равновесия (при деформациях молекулы) такая компенсация нарушается и появляются возвращающие силы, пропорциональные полным электростатическим воздействиям F_a . Уравнение (4.10) имеет классическую форму. Квантовость проявится в распределении электронного заряда в молекуле.

При решении электронной задачи (уравнение (1.2)) величина ρ может быть определена при различных деформациях молекулы. После этого могут быть найдены при этих же деформациях компоненты $F_a^{(e)}$ и $F_a^{(n)}$. Это позволяет построить графики сил, сопряженных выбранным колебательным координатам, при деформациях молекулы.

Так как, с другой стороны, на основании выражения (4.4) обобщенные силы f_{q_i} , сопряженные выбранным координатам, равны

$$\begin{aligned} -f_{q_i} = \frac{\partial E_e}{\partial q_i} = & u_{ii} q_i + \sum_{j \neq i} u_{ij} q_j + \frac{1}{2} u_{iii} q_i^2 + \\ & + \frac{1}{3} \sum_{i, j, k} u_{ijj} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i, j, k} u_{ijk} q_j q_k + \dots, \end{aligned} \quad (4.11)$$

то при изменении одной координаты (например, q_1) имеем

$$\begin{aligned} -f_{q_1} = & u_{11} q_1 + \frac{1}{2} u_{111} q_1^2 + \dots \\ -f_{q_2} = & u_{21} q_1 \dots \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Изменяя последовательно каждую из $3N - 6$ колебательных координат в разумных пределах и вычисляя квантовомеханически величины f_{q_i} , можно построить графики зависимостей типа (4.12) и найти по ним значения коэффициентов u_{ij} и других. В этом заключается самый экономный путь определения силовых постоянных и некоторых коэффициентов ангармоничности квантовым способом.

Вернемся снова к квантовому рассмотрению силовых постоянных. Дифференцируя повторно выражение (4.10) и имея в виду, что силовая постоянная представляет собой вторую производную, взятую для равновесного состояния, для которого $F_a = 0$, найдем

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 = \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial F_a}{\partial r_\beta} \right)_0 \left(\frac{\partial r_\beta}{\partial q_j} \right)_0 \left(\frac{\partial r_a}{\partial q_i} \right)_0.$$

Эту формулу можно записать в компактном матричном виде

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 = \left\| \frac{\partial r}{\partial q_i} \right\| \left\| \frac{\partial F}{\partial r} \right\| \left\| \frac{\partial r}{\partial q_j} \right\|. \quad (4.13)$$

Здесь символом $[\partial F / \partial r]$ обозначена матрица производных $\partial F_a / \partial r_\beta$, элементы которой являются тензорами, и символом $\left\| \frac{\partial r}{\partial q} \right\|$ матрица-столбец производных $\partial r_a / \partial q_i$. Все производные вычисляются для равновесных состояний молекулы.

Если координаты q_i и q_j описывают деформации удаленных частей молекулы, то производные $\partial r_a / \partial q_i$ будут отличны от нуля для атомов разных частей молекулы. В этом случае производная $(\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j)_0$ будет отлична от нуля только в том случае, когда соответствующий недиагональный блок в матрице $[\partial F / \partial r]$ будет отличен от нуля. Это значит, что должны появиться отличные от нуля силы, действующие на атомы молекулы в одной части ее при смещении ядер в другой ее части.

Поскольку для удаленных участков электронные и ядерные электростатические взаимодействия практически нацело компенсируются, то производные $(\partial F_a / \partial q_j)_0$ будут в рассматриваемом случае существенно отличны от нуля только, если при деформации вдали от данного участка происходит заметная перестройка электронного облака в области атомов с выбранными индексами a .

Другими словами, недиагональные силовые постоянные будут отличными от нуля только в случае заметной подвижности электронной оболочки молекулы. Это, в частности, имеет место в молекулах с сопряженными связями, где недиагональные силовые постоянные оказываются на порядок более высокими, чем силовые постоянные в молекулах без сопряжения.

Как известно, вообще распределения электронных плотностей в отдельных частях молекулы мало чувствительны к сильным изменениям их в других частях. Это хорошо видно при анализе электронных распределений в зависимости от различных заместителей. Специально проведенное одним из авторов этой книги исследование показало, что если в месте расположения заместителя электронная плотность сильно меняется, то уже на расстоянии немногих связей от него этот эффект не заметен. С этим обстоятельством, типичным для молекул, связаны факты переносимости силовых постоянных и малости недиагональных силовых постоянных по сравнению с диагональными. Обычно, в зависимости от типа связей в молеку-

ле, соотношение их составляет порядок и более. Реально при расчетах необходимо вводить силовые постоянные взаимодействия только для изменений структурных элементов, обладающих общими связями, и лишь в сопряженных связях — недиагональные силовые постоянные для координат связей, разделенных одной связью.

Квантовые расчеты силовых постоянных многоатомных молекул весьма громоздки. Поэтому основным средством их определения являются решения обратных спектральных задач.

§4.2. ПОСТАНОВКА ОБРАТНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ

В теории молекулярных спектров принято различать так называемые прямую и обратную спектральные задачи.

Под прямой спектральной задачей понимается расчет спектральных характеристик (уровней энергии, вероятностей переходов между уровнями энергии, форм колебаний и т.д.) по заданным параметрам, входящим в соответствующее уравнение Шредингера. К таким параметрам в теории электронных оболочек молекул относятся слэтеровские экспоненты атомных орбиталей, кулоновские и резонансные интегралы в полумпирических методах, силовые постоянные и электрооптические параметры в теории колебательных спектров многоатомных молекул.

Обратной спектральной задачей называется задача, в которой на основании экспериментальных данных об уровнях энергии и вероятности переходов между этими уровнями и некоторым другим данным восстанавливаются значения молекулярных параметров.

Прямые и обратные задачи имеют целый ряд специфических особенностей. Прежде всего следует отметить, что если прямые спектральные задачи все имеют однозначные и единственные решения, то обратные спектральные задачи такого единственного решения могут не иметь. Более того, обратные спектральные задачи относятся к категории так называемых некорректно поставленных математических задач. Некорректность эта выражается как в числе переменных, которые надо определить, так и в чувствительности результата к заданию экспериментальных данных, а также в плохой обусловленности уравнений, с помощью которых находятся неизвестные параметры.

Остановимся на способах решения обратной спектральной задачи, которая является типичной в теории молекулярных спектров многоатомных молекул. Ограничимся случаем вычисления силовых постоянных в теории колебательных спектров многоатомных молекул.

Неизвестные параметры в этом случае являются элементами матрицы U . Ставится задача найти значения элементов этой матрицы, если экспериментально заданы значения частот колебаний в колебательных спектрах, или, что фактически то же самое, собственные числа задачи о приведении двух квадратичных форм с матрицами T и U для колебательных спектров.

Если порядки матриц равняются n , то тогда общее число различных элементов в матрице U равняется $n(n+1)/2$ и значительно

превосходит принципиально возможное число собственных чисел λ_i , которое равно n . Поэтому бессмысленно ставить задачу об определении всех возможных элементов, например матрицы силовых постоянных, если не сделано какое-нибудь априорное предположение относительно значения отдельных элементов, составляющих соответствующую матрицу.

К числу таких предположений прежде всего относится предположение о равенстве нулю силовых постоянных взаимодействия координат для удаленных структурных элементов. Выше уже отмечалось, что в тех случаях, когда в молекуле отсутствуют сопряжения, можно вообще полагать равными нулю элементы взаимодействия координат, не имеющих общих атомов. Это, однако, неверно при наличии сопряжений, где наблюдаются значительные по величине коэффициенты взаимодействия связей, не имеющих общих атомов, но расположенных, правда, достаточно близко друг к другу и входящих в состав общей сопряженной системы.

При наличии в молекуле элементов симметрии число неизвестных параметров понижается за счет того, что многие из них, относящиеся к эквивалентным связям или координатам, оказываются одинаковыми. Особенно заметное понижение числа различных неизвестных параметров наблюдается в молекулах высокой симметрии. Здесь, однако, необходимо заметить, что с ростом симметрии молекулы, особенно, с появлением осей симметрии выше третьего порядка, появляется вырождение, и число различных собственных значений λ_i также уменьшается.

Известную помощь в выборе исходного приближения для последующей оценки эмпирических параметров средствами решения обратной спектральной задачи могут оказать и оказывают предварительные неэмпирические квантовые расчеты. Такие расчеты могут позволить оценить верхнюю и нижнюю границы возможных численных значений силовых постоянных в теории колебательных спектров.

Важнейшим обстоятельством, которое делает решение обратной спектральной задачи в теории молекулярных спектров в принципе возможным, является свойство переносимости введенных в рассмотрение силовых постоянных в ряду молекул, содержащих данные структурные элементы. В самом деле, эти параметры в основном связаны со свойствами данного структурного элемента и его ближайшего окружения. Другими словами, в них проявляется ближний порядок взаимодействий в многоатомной молекуле. Поэтому, если данный структурный элемент и его ближайшее окружение сохраняются в ряду молекул, то можно ожидать, что будет сохраняться и численная величина соответствующих параметров. Это действительно наблюдается и является хорошо известным (на основании многочисленных расчетов) свойством.

Сохранение значений силовых постоянных отдельных связей и групп в многоатомной молекуле при переносе этих групп из одной молекулы в другую является следствием хорошо известного факта наличия существенной аддитивности при образовании многоатомных молекул, особенно в случае органических соединений. Эта

аддитивность проявляется в очень многих свойствах молекулы, в частности в таком широко известном, как сохранение длин и дипольных моментов связей, значений валентных углов и т.д. Может случиться, что отдельные связи в молекуле при наличии сильного сопряжения не являются аддитивными, но является аддитивным целый структурный элемент. Так, например, бензолное кольцо входит почти без изменений в большое число молекул, и силовые постоянные или резонансные и кулоновские интегралы, найденные для молекулы бензола, могут быть почти без изменений использованы в таких молекулах, как толуол, азобензол и т.д.

Аддитивность и переносимость являются основными факторами, которые позволяют существенно уменьшить число неизвестных параметров матрицы U при решении обратной спектральной задачи. Каждый раз при рассмотрении последующей молекулы мы стремимся опереться на опыт уже изученных ранее молекул, перенося почти без изменений отдельные значения эмпирических параметров из родственных соединений в матрицы, характеризующие изучаемую молекулу. В результате в подавляющем большинстве случаев удается уменьшить число неизвестных, определяемых средствами решения обратных спектральных задач до такого их числа, которое оказывается меньшим или в крайнем случае равным числу наблюдаемых переходов в электронном или колебательном спектре. Здесь необходимо заметить следующее.

При рассмотрении обратной спектральной задачи для колебательных спектров многоатомных молекул, как правило, для каждой молекулы, а особенно для их последовательности, включающей одинаковые структурные элементы, мы располагаем большим числом наблюдаемых частот в колебательных спектрах поглощения и комбинационного рассеяния. Для гомологических рядов число таких частот может достигать нескольких сотен. Поскольку частоты колебаний зависят как от значения силовых постоянных, так и от масс атомов и геометрии молекулы, то при одном и том же наборе силовых постоянных, и, следовательно, для одних и тех же неизвестных, определяемых из обратной спектральной задачи, мы можем получить разные значения частот колебаний и разные уравнения в обратной спектральной задаче, если к тому же наряду с основными молекулами привлечь их изотопозамещенные, а также изомерные модификации. Все это доставляет исследователю обширный экспериментальный материал, который нередко делает обратную спектральную задачу в принципе разрешимой и однозначной.

Строго обратную спектральную задачу будем формулировать следующим образом: найти значения элементов матрицы силовых постоянных (если эти величины, по предположению, являются функцией каких-то параметров, то нужно найти значения этих параметров) по заданному набору максимумов полос поглощения или линий в ИК спектрах и спектрах КР набора изотопозамещенных модификаций, изомеров и ближайших членов гомологического ряда, полагая, что соответствующие матрицы кинематических коэффициентов известны и выбрано такое приближение начальных значений матри-

цы U , что число определяемых параметров во всяком случае не больше числа независимых экспериментальных величин. Это последнее условие делает, очевидно, формулировку обратной спектральной задачи математически определенной и отвечает разумным физическим требованиям.

Если начальное приближение матрицы силовых постоянных или иных параметров потенциальной поверхности известно, то можно, решая прямую задачу, найти начальные значения всех частот колебаний $\lambda_i^{(ввч)}$.

Составляя затем функционал $\Phi = \sum_i (\lambda_i^{эксп} - \lambda_i^{ввч})^2$, в котором величины $\lambda_i^{(ввч)}$ будут являться непрерывными функциями искомых (варьируемых) параметров и минимизируя его каким-либо способом, можно найти наилучшие решения обратной задачи, отвечающие эксперименту и дополнительным условиям, налагаемым на возможные пределы вариации искомых параметров. Решение задачи будет также зависеть от сочетания $\lambda_i^{эксп}$ и $\lambda_i^{ввч}$ и в этом смысле сохраняет неопределенность.

Практика показывает, что одним из самых удобных методов решения обратной задачи является метод наименьших квадратов. Соответствующий алгоритм подробно изложен в главе 11.

ГЛАВА 5

ТЕОРИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИК И СПЕКТРАХ КР МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§5.1. ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИК СПЕКТРАХ

Согласно основным положениям квантовой теории излучения подавляющий вклад в интенсивность полос поглощения или излучения вносят дипольные переходы. Вероятность дипольных переходов определяется для спонтанного испускания, для поглощения и вынужденного испускания квадратом модуля матричного элемента дипольного момента, который может быть представлен в виде

$$\mu_{pq}^2 = \mu_{pqx}^2 + \mu_{pqy}^2 + \mu_{pqz}^2 \quad (5.1)$$

Если выбрать волновую функцию молекулы в форме $\Psi = \Psi_e(r, Q)\Psi_v(Q)$, а оператор дипольного момента в форме

$$\mu = \sum_a Z_a R_a - \sum r_i,$$

где $\sum_a Z_a R_a$ - ядерная составляющая дипольного момента и $\sum r_i$ - электронная составляющая, то для компоненты матричного элемента вдоль оси x системы координат, движущейся с молекулой, по-

лучим следующее выражение:

$$\mu_{pqx} = \int \Psi_e''(r, Q) \Psi_v''(Q) (\sum_a Z_a x_a - \sum_i x_i) \Psi_e'(r, Q) \Psi_v'(Q) dV dQ. \quad (5.2)$$

Если переход совершается между колебательными уровнями энергий одного электронного состояния, то $\Psi_e' = \Psi_e'' = \Psi_e$. Так как оператор дипольного момента не является дифференциальным, то выражение

$$\int \Psi_e(r, Q) \Psi_v''(Q) (\sum_a Z_a x_a - \sum_i x_i) \Psi_e(r, Q) \Psi_v'(Q) dV dQ$$

можно переписать в виде

$$\int \rho(r, Q) \Psi_v''(Q) (\sum_a Z_a x_a - \sum_i x_i) \Psi_v'(Q) dV dQ. \quad (5.3)$$

Здесь $\rho(r, Q)$ — электронная плотность в молекуле, являющаяся функцией колебательных координат, в частности нормальных координат. При колебаниях, совершаемых в положении равновесия, электронная плотность будет меняться, и ее значение можно представить в виде ряда по колебательным координатам

$$\rho(r, Q) = \rho(r, 0) + \sum_n \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 Q_n Q_m + \dots$$

Учитывая, что $\int \rho(r, Q) dV = 1$ и $\int \Psi_v'' \Psi_v' dQ = 0$, найдем, произведя интегрирование по электронным и ядерным координатам,

$$\begin{aligned} \mu_{pqx} = & \int \Psi_v'' \Psi_v' (\sum_a Z_a x_a) dQ - \sum_n \int \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q_n} \right)_0 (\sum_i x_i) \Psi_v'' Q_n \Psi_v' dV dQ - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{n,m} \int \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 (\sum_i x_i) \Psi_v'' Q_n Q_m dV dQ + \dots \end{aligned}$$

Разлагая далее оператор ядерного дипольного момента в ряд по колебательным координатам согласно формуле

$$\sum_a Z_a x_a = \sum_a Z_a x_a^{(0)} + \sum_n \sum_a Z_a \left(\frac{\partial x_a}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n + \frac{1}{2} \sum_{a,n,m} Z_a \left(\frac{\partial^2 x_a}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 Q_n Q_m + \dots, \quad (5.4)$$

получим для матричного элемента μ_{pqx} следующее выражение:

$$\begin{aligned} \mu_{pqx} = & \sum_{a,n} Z_a \left(\frac{\partial x_a}{\partial Q_n} \right)_0 \int \Psi_v'' Q_n \Psi_v' dQ + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{a,n,m} Z_a \left(\frac{\partial^2 x_a}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 \left(\int \Psi_v'' Q_n Q_m \Psi_v' dQ \right) - \\ & - \sum_{n,i} \left(\int \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q_n} \right)_0 x_i dV \right) \left(\int \Psi_v'' Q_n \Psi_v' dQ \right) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,n,m} \left(\int \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 x_i dV \right) \left(\int \Psi_v'' Q_n Q_m \Psi_v' dQ \right) + \dots \end{aligned} \quad (5.5)$$

В этой записи учтено, что, поскольку производные $(\partial \rho / \partial Q_n)_0$ и $(\partial^2 \rho / \partial Q_n \partial Q_m)_0$ берутся при равновесных значениях геометрических параметров молекулы, то они зависят только от электронных координат. В результате электронные и ядерные координаты разделяются.

Учтем далее, что в гармоническом приближении $\Psi_v = \prod_n \Psi_n(Q_n)$. Тогда

$$\int \Psi_v'' Q_n \Psi_v' dQ = \int \psi_n''(Q_n) Q_n \psi_n'(Q_n) dQ_n \prod_{m \neq n} \int \psi_m''(Q_m) \psi_m'(Q_m) dQ_m, \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_v'' Q_n Q_m \Psi_v' dQ = & \int \psi_n''(Q_n) Q_n \psi_n'(Q_n) dQ_n \times \\ & \times \int \psi_m''(Q_m) Q_m \psi_m'(Q_m) dQ_m \prod_{k \neq n \neq m} \int \psi_k''(Q_k) \psi_k'(Q_k) dQ_k, \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\int \Psi_v'' Q_n^2 \Psi_v' dQ = \int \psi_n''(Q_n) Q_n^2 \psi_n'(Q_n) dQ_n \prod_{m \neq n} \int \psi_m''(Q_m) \psi_m'(Q_m) dQ_m. \quad (5.8)$$

В силу ортогональности колебательных собственных функций от одной и той же нормальной координаты для разных состояний можно утверждать, что интеграл (5.6) отличен от нуля лишь тогда, когда для всех $m \neq n$ $\psi_m''(Q_m) = \psi_m'(Q_m)$, т.е. состояния m -х осцилляторов не меняется. Для отличия интеграла (5.7) от нуля необходимо, чтобы выполнялось равенство $\psi_k''(Q_k) = \psi_k'(Q_k)$ для всех $k \neq n, m$, т.е. не менялись состояния нормальных осцилляторов с индексами, не совпадающими с индексами n и m . Интеграл (5.8) отличен от нуля, если снова $\psi_m''(Q_m) = \psi_m'(Q_m)$ для $m \neq n$.

Для переходов с изменением одного квантового числа v_n , т.е. колебательного квантового числа, от 0 до 1 на основании значений матричных элементов для координаты гармонического осциллятора, равных

$$\begin{aligned} \int \psi_n'' Q_n \psi_n' dQ_n = & \begin{cases} 0, & v_n'' \neq v_n' \pm 1, \\ (v_n' + 1)^{1/2} Q_{0n}, & v_n'' = v_n' + 1, \\ (v_n')^{1/2} Q_{0n}, & v_n'' = v_n' - 1, \end{cases} \\ \int \psi_n'' Q_n^2 \psi_n' dQ_n = & \begin{cases} 0, & v_n'' \neq v_n' \pm 2, \\ v_n'^{1/2} (v_n' - 1)^{1/2} Q_{0n}^2, & v_n'' = v_n' - 2, \\ (v_n' + 1)^{1/2} (v_n' + 2)^{1/2} Q_{0n}^2, & v_n'' = v_n' + 2, \\ Q_{0n} = \text{const} \frac{1}{\sqrt{v_n}}, \end{cases} \end{aligned}$$

получим

$$\begin{aligned} \mu_{01x} = & \sum_a Z_a \left(\frac{\partial x_a}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{0n} - \sum_i \left(\int \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q_n} \right)_0 x_i dV \right) Q_{0n} = \\ = & \sum_a Z_a \left(\frac{\partial x_a}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{0n} - \left[\frac{\partial}{\partial Q_n} \left(\int \sum_i \rho x_i dV \right) \right]_0 Q_{0n}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Такие переходы отвечают основным и, как правило, наиболее интенсивным полосам поглощения, о чем уже упоминалось в главе 2. Интенсивности их, таким образом, определяются первыми производными по нормальным координатам от выражений $\sum_a Z_a x_a$ и

$$\sum_i \int \rho_i x_i dv.$$

Для переходов с изменением одного квантового числа от 0 до 2 получим

$$\mu_{02x} = \sum_a Z_a \left(\frac{\partial^2 x_a}{\partial Q_n^2} \right) Q_{n0}^2 - \sum \left(\int \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial Q_n^2} \right) x_i dV \right) Q_{0n}^2. \quad (5.10)$$

Такие переходы отвечают первым обертонам. Видно, что эти переходы возможны, т.е. матричные элементы отличны от нуля только в том случае, если не равны нулю вторые производные от выражений $\sum_a Z_a x_a$ и $\int \sum_i \rho x_i dV$, которые представляют собой ядерную x -составляющую дипольного момента и среднее значение x -составляющей электронного дипольного момента в данном электронном состоянии. Если такие вторые производные и производные более высокого порядка отличны от нуля, то будем говорить о появлении электрооптической ангармоничности.

Для переходов с нулевого уровня на уровень, где два квантовых числа v_n и v_m равны единице (таким переходам соответствуют комбинационные, или составные частоты), получим выражение

$$\mu_{01,01,x} = \left[\frac{\partial^2}{\partial Q_n \partial Q_m} \left(\sum_a Z_a x_a - \sum_i \int \rho x_i dV \right) \right] Q_{0n} Q_{0m}. \quad (5.11)$$

Не составляет труда получить соответствующие выражения для матричных элементов переходов при любых произвольных наборах начальных и конечных значений колебательных квантовых чисел.

Из выражений (5.9)–(5.11) видно, что вычисление соответствующего матричного элемента и, следовательно, вычисление интенсивности перехода определяется возможностью вычисления соответствующей производной от среднего электронного дипольного момента молекулы (вычисление производных от ядерных составляющих не вызывает трудностей) или фактически вычисления производных от электронной плотности по колебательным координатам.

В отличие от нормальных координат естественные колебательные координаты обладают свойством локальности и описывают деформации только отдельно выделенных структурных элементов в молекуле. Поскольку распределение электронной плотности в молекуле также обладает локальными свойствами и в каждой области молекулы в основном определяется ближайшим окружением, то при деформациях в отдельных частях молекулы следует ожидать изменения элементов матрицы плотности только для тех атомов, кото-

рые либо входят в данный структурный элемент, либо находятся в непосредственной близости к нему. Если значение электронных плотностей обладает свойством аддитивности для некоторых структурных группировок, то тогда соответствующая производная от матрицы плотности в той ее части, которая соответствует атомам данной группировки, должна являться константой в ряду молекул, содержащих данную структурную группировку. Это дает возможность строить в дальнейшей теории интенсивностей в ИК спектрах на полуэмпирической основе, вводя определенным образом подобранную параметризацию.

Имеются различные варианты полуэмпирических теорий интенсивностей в ИК спектрах. Наиболее распространенная и удобная полуэмпирическая теория интенсивности базируется на представлении вектора дипольного момента молекулы в форме

$$\underline{\mu} = \sum_k \mu_k \underline{\epsilon}_k, \quad (5.12)$$

где μ_k – некоторые параметры, имеющие для полностью аддитивных молекул смысл дипольных моментов связей, и $\underline{\epsilon}_k$ – направляющие векторы связей. Для молекул, не обладающих аддитивными свойствами, параметры μ_k теряют свой смысл дипольных моментов связей и являются лишь эффективными параметрами, которые зависят как от свойств данной связи, так и от свойств ближайшего, а возможно и более далекого окружения.

При дифференцировании дипольного момента молекулы в форме $\underline{\mu} = \sum_k \mu_k \underline{\epsilon}_k$ по нормальным колебательным координатам получим

$$\left(\frac{\partial \underline{\mu}}{\partial Q_n} \right)_0 = \sum_{k,i} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial q_i} \right)_0 \underline{\epsilon}_k l_{in} + \sum_{k,i} \mu_k \left(\frac{\partial \underline{\epsilon}_k}{\partial q_i} \right)_0 l_{in}. \quad (5.13)$$

Эти производные также могут быть непосредственно сопоставлены с производными от дипольного момента, выраженного через заряды атомов и матрицу плотности.

Параметры μ_k и $(\partial \mu_k / \partial q_i)_0$ образуют систему эмпирических параметров, которые подлежат определению на основании экспериментальных данных. Поскольку эти параметры связаны с производной от матрицы плотности, а эти производные в свою очередь обладают свойством локальности, то и эмпирические параметры μ_k и $(\partial \mu_k / \partial q)_0$, за которыми утвердилось название электрооптических параметров, тоже должны обладать свойствами локальности.

Если некоторые аддитивные группировки без изменений переносить из одной молекулы в другую, то следует ожидать переносимости электрооптических параметров. Такая переносимость, подобная переносимости силовых постоянных, действительно имеет место. Существует также правило, согласно которому производные от параметров μ_k по естественным координатам, удаленным (не имеющим общего атома) от данной связи, равны нулю. Это правило подтверждается довольно многочисленными к настоящему времени конкретными расчетами.

Если параметры μ_k и $(\partial\mu_k/\partial q_i)_0$ заданы, то тогда вычисление интенсивности основного перехода сводится к вычислению формы колебаний, т.е. элементов столбца матрицы L_q и к вычислению поворотов связей, т.е. производных $(\partial\epsilon/\partial q_i)_0$, которые можно найти с помощью формулы (3.32).

Не составляет труда записать тогда компактное матричное выражение для производной от дипольного момента молекулы по нормальной координате, которое будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_n}\right)_0 = \{\epsilon\} \left[\frac{\partial\mu}{\partial q}\right] \|l_q\|^{(n)} - \{\epsilon\} \left[\frac{\mu}{s}\right] \|l_q\|^{(n)} + \left\{\frac{\mu}{s}\right\} \Delta E \bar{B} \|l_p\|^{(n)}. \quad (5.14)$$

Здесь $\{\epsilon\}$ – строковая матрица, составленная из всех направляющих векторов связей; $[\partial\mu/\partial q]$ – прямоугольная матрица, содержащая все производные от дипольных моментов связей (или эффективных дипольных моментов связей) по естественным колебательным координатам; $[\mu/s]$ – диагональная матрица, содержащая обратные длины связей и дипольные моменты их (эту матрицу следует дополнить нулевыми столбцами, расположенными на тех местах, которые отвечают колебательным координатам, отличающимся от координат растяжений связей); $\{\mu/s\}$ – строковая матрица, содержащая все параметры μ_k , т.е. дипольные моменты связей; Δ – матрица, указывающая на порядок вычитания друг из друга смещений начального и конечного атомов каждой связи; $\|l_q\|^{(n)}$ и $\|l_p\|^{(n)}$ – столбцовые матрицы формы данного нормального колебания в координатном и импульсном представлениях. Эта формула оказывается весьма удобной для производства конкретных вычислений, особенно с помощью ЭВМ. Ее преимущество заключается в том, что она позволяет очень быстро испытывать различные модели электронной оболочки молекулы, т.е. различные численные значения матриц $\{\mu\}$ и $[\partial\mu/\partial q]$, кроме того, с ее помощью можно сделать целый ряд общих заключений о некоторых закономерностях в интенсивностях ИК полос поглощения.

Использование представлений дипольного момента молекул в форме $\mu = \sum_k \mu_k \epsilon_k$ позволяет вычислить и вторые производные $(\partial^2\mu/\partial Q_n \partial Q_m)_0$, входящие в выражения для матричных элементов переходов обертонов и составных частот. В этом случае к параметрам μ_k и $(\partial\mu_k/\partial q_i)_0$ добавляются параметры $(\partial^2\mu_k/\partial q_i \partial q_j)_0$, т.е. вторые производные от дипольных моментов связей, или эффективных дипольных моментов связей, по естественным колебательным координатам. Следует ожидать, что такие параметры тоже будут обладать свойствами локальности и переносимости для аддитивных группировок. К сожалению, пока отсутствует опытная проверка этого предположения.

Если задача решается в ангармоническом приближении, то тогда как указывалось в § 2.3, ангармонические колебательные собственные функции могут быть, во всяком случае для низших уровней, представлены в форме линейных комбинаций гармонических колеба-

тельных собственных функций. В этом случае выражение для матричного элемента дипольного перехода между двумя колебательными состояниями приобретет вид

$$\mu_{pq} = \sum_{\substack{k, m \\ k \neq m}} c''_k c'_m \int \psi''_k \mu \psi'_m dQ, \quad (5.15)$$

где c''_k, c'_m – коэффициенты в разложении собственных функций двух комбинирующих колебательных состояний по гармоническим базисным функциям. Здесь учтено, что диагональные матричные элементы $\int \psi_k \mu \psi_k dQ \approx \mu_0$, если пренебречь квадратичной составляющей дипольного момента молекулы от нормальных координат.

В простейшем случае так называемого резонанса Ферми может случиться, что имеются два близких уровня (основной и обертоновый), почти слившихся в гармоническом приближении, а в ангармоническом приближении имеющих разные значения.

При учете ангармонизма происходит перераспределение интенсивности между компонентами дублета, но суммарная интенсивность не меняется. Это важное свойство позволяет применять теорию интенсивности в приближении гармонических колебаний во многих случаях и для ангармонического варианта, но только для вычисления суммарных интенсивностей полос дублетов. В принципе же можно проводить анализ интенсивностей и в произвольном случае, пользуясь формулами (5.14) и (5.15).

Остановимся на вопросе о вычислениях параметров μ и $\partial\mu/\partial q$. Они могут быть найдены либо на основе решения обратной спектральной задачи, либо квантовомеханическим путем. Постановка и решение обратной спектральной задачи для электрооптических параметров имеют много общего с аналогичной задачей для силовых постоянных и подробно рассматриваются в главе 11. Квантовомеханический способ требует отдельного рассмотрения и не очевиден. В самом деле, если воспользоваться выражениями (5.5), то можно найти производные $(\partial\mu/\partial Q)$ или $(\partial\mu/\partial q)_0$, но число этих величин меньше, чем полное число электрооптических параметров. Таким образом, достаточной системы уравнений не получается. Однако можно найти электрооптические параметры с помощью следующего приема. Представим произведение $\mu_k \epsilon_k$ в форме

$$\mu_k \epsilon_k = a_k^{(+)} \mathbf{r}_{k2} + a_k^{(-)} \mathbf{r}_{k1},$$

где $a_k^{(+)}$ и $a_k^{(-)}$ – некоторые заряды, равные по величине и противоположные по знаку; \mathbf{r}_{k1} и \mathbf{r}_{k2} – радиус-векторы начального и конечного атомов связи. Между величинами μ_k и $a_k^{(+)}, a_k^{(-)}$ устанавливается тем самым взаимно однозначное соответствие. Полный дипольный момент молекулы тем самым имитируется совокупностью точечных зарядов. Для того чтобы определить эти заряды и связать их с истинным распределением заряда в молекуле, можно поступить следующим образом: выбрать в пространстве на периферии молекулы ряд точек и сопоставить вычисленные на основании квантовых расчетов потенциалы электростатического поля,

создаваемые в этих точках полным электронным и ядерным зарядовыми распределениями с потенциалами, создаваемыми введенными выше точечными зарядами $a_k^{(+)}$ и $a_k^{(-)}$. Нетрудно видеть, что в результате получится система линейных относительно этих зарядов уравнений, решая которую можно найти все эти заряды, так как число уравнений может быть сделано достаточно большим. Аналогичным образом можно найти производные $\partial \mu_k / \partial q$, связывая их с производными от $a_k^{(+)}$ и $a_k^{(-)}$ и используя изменения потенциала в достаточном числе периферийных точек при деформациях, определяемых данной колебательной координатой.

Таким образом, мы видим, что все введенные эмпирические электрооптические параметры в принципе могут быть найдены на основе строгих квантовомеханических расчетов. На той же основе можно проанализировать и физический смысл этих параметров, свойства их переносимости и зависимость от ближнего и дальнего окружения.

§5.2. ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРАХ КР

Согласно квантовым представлениям при взаимодействии электромагнитной волны (фотона) с молекулой в том случае, когда нет поглощения фотона, происходит его рассеяние. Обычными средствами теории возмущений можно показать, что при рассеянии под действием внешнего электромагнитного поля в молекуле индуцируется электрический дипольный момент, связанный с напряженностью поля падающей волны тензором с компонентами

$$a_{xy} = \sum_n \left[\frac{\mu_{0nx} \mu_{n0y}}{E_0 + h\nu_0 - E_n} + \frac{\mu_{0ny} \mu_{n0x}}{E_0 - h\nu_0 - E_n} \right]. \quad (5.16)$$

Суммирование производится по всем электронным состояниям (кроме основного) дискретного и непрерывного спектров. Для простоты мы в дальнейшем полагаем, что молекула до облучения находится в основном электронном состоянии E_0 и выписываем только формулу для xy -компоненты тензора. Индекс состояния y a_{xy} опускаем. Частоту падающего света обозначаем ν_0 . Символами μ_{0nx} и другими обозначены компоненты матричных элементов для дипольных переходов. Формулы для других компонент имеют аналогичный вид.

При выполнении принципа Франка-Кондона ортогональность электронных волновых функций для разных состояний приводит к тому, что при вычислении матричных элементов оператора дипольного момента следует учитывать только его электронную часть.

Тензор поляризуемости, определенный формулой (5.16) и сходными формулами для других компонент тензора, представляет собой одновременно и тензор релеевского рассеяния. Общность тензора поляризуемости молекулы и тензора релеевского рассеяния почти очевидна, если учесть, что воздействие неквантованной электромагнитной волны на молекулу представляет собой не что иное, как рассеяние фотона (если отсутствует поглощение его).

Электронные волновые функции и собственные значения как от параметров зависят от ядерных координат, в частности от нормальных координат. Поэтому возможно дифференцирование выражения (5.16) по нормальным координатам. Так как

$$\mu_{0nx} = \int (\Psi_e)_n (\mu_e)_x (\Psi_e)_0 dV,$$

то

$$\frac{\partial}{\partial Q_i} (\mu_{0nx}) = \int \frac{\partial (\Psi_e)_n}{\partial Q_i} (\mu_e)_x (\Psi_e)_0 dV + \int (\Psi_e)_n (\mu_e)_x \frac{\partial (\Psi_e)_0}{\partial Q_i} dV. \quad (5.17)$$

Как известно, производная от собственной функции Ψ оператора \hat{H} по произвольному параметру γ определяется для невырожденных состояний выражением

$$\frac{\partial \Psi_n}{\partial \gamma} = \sum_{k \neq n} \frac{(\partial \hat{H} / \partial \gamma)_{kn}}{E_n - E_k} \Psi_k, \quad (5.18)$$

где $(\partial \hat{H} / \partial \gamma)_{kn}$ — матричный элемент оператора $\partial \hat{H} / \partial \gamma$. В нашем случае $\gamma = Q_i$ и $\partial \hat{H} / \partial \gamma = \partial H_e / \partial Q_i = \partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_i$. Поэтому

$$\frac{\partial \mu_{0nx}}{\partial Q_i} = \sum_{k \neq n} \frac{(\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_i)_{kn} \mu_{0kx}}{E_n - E_k} + \sum_{k \neq 0} \frac{(\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_i)_{k0} \mu_{knx}}{E_0 - E_k}. \quad (5.19)$$

Подставляя выражения, подобные (5.19), всех производных от компонент матричных элементов по нормальной координате в формулу для производной $\partial a / \partial Q_i$ и полагая зависимость собственных значений E_0, E_n от Q_i малой, получим выражение для $\partial a_{xy} / \partial Q_i$ в форме суммы членов вида

$$(\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_i)_{kn} \mu_{0kx} \mu_{n0y} / (E_0 + h\nu_0 - E_n)(E_n - E_k) \quad (5.20)$$

и других сходных. Из-за громоздкости формулы для $\partial a_{xy} / \partial Q_i$ мы не выписываем.

Обратимся теперь к тензору комбинационного рассеяния.

Явление комбинационного рассеяния можно трактовать как процесс, заключающийся в поглощении кванта с частотой ν_0 , испускании кванта с частотой $(\nu_0 \pm \nu)$ и возбуждении колебаний (поглощение колебательного кванта частоты ν). При этом весь процесс надо рассматривать как происходящий через определенные промежуточные состояния шести различных типов:

1) фотон с частотой ν_0 поглощается и молекула переходит в одно из возможных состояний E_n ; затем испускается фотон с частотой $(\nu_0 \pm \nu)$ и молекула переходит в одно из возможных состояний E_k , при последующем переходе в конечное состояние происходит поглощение колебательного кванта $h\nu$;

2) фотон с частотой ν_0 поглощается и молекула переходит в одно из возможных состояний E_n ; затем поглощается колебательный квант $h\nu$, при переходе в конечное состояние испускается квант $(\nu_0 \pm \nu)$ и т.д.

Все переходы отличаются перестановками последовательности поглощения кванта $h\nu_0$, испускания кванта $h(\nu_0 \pm \nu)$ и поглощения колебательного кванта $h\nu$.

Начальному состоянию системы молекула+фотон соответствует энергия $E^{(0)} = E_0 + h\nu_0$. Энергии промежуточных состояний $E_{n''}, E_{n'}$ в первой последовательности процессов будут равны соответственно E_n и $E_k + h(\nu_0 \pm \nu)$, во второй последовательности — соответственно E_n и $E_k + h\nu$ и т.д.

Роль матричного элемента для такого процесса с промежуточными стадиями выполняет, как можно показать в третьем приближении теории возмущений, сумма

$$\sum_{n', n''} \frac{(\hat{H})_{0n'} (\hat{H})_{n'n''} (\hat{H})_{n''0}}{(E_0 - E_{n'}) (E_0 - E_{n''})} \quad (5.21)$$

Здесь $(\hat{H})_{0n'}$, $(\hat{H})_{n'n''}$, $(\hat{H})_{n''0}$ — соответствующие каждому промежуточному переходу матричные элементы оператора возмущения. Для комбинационного рассеяния сумма (5.21) будет иметь смысл тензора, так как матричные элементы для поглощения и испускания света представляют собой векторы, а третий, соответствующий колебательному возмущению, является скаляром.

Учитывая (5.21) и сказанное выше о промежуточных состояниях и их энергиях, получим для xy -компоненты тензора комбинационного рассеяния, определяющего вероятность перехода при комбинационном рассеянии, следующее выражение:

$$a'_{xy} = \sum_{n, k} \frac{\mu_{0nx} \mu_{nky} (\hat{H}_v)_{k0}}{(E_0 + h\nu_0 - E_n) (E_0 - E_k \pm h\nu)} + \dots \quad (5.22)$$

Символом \dots обозначены пять членов того же типа, соответствующие различным последовательностям промежуточных состояний в процессе комбинационного рассеяния. С целью сокращения записи мы не выписываем явный вид этих членов.

Сравнивая сумму членов вида (5.22) с формулой (5.21), можно видеть, что полученные выражения с точностью до замены $(\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_i)_{kn}$ на $(\hat{H}_v)_{kn}$ совпадают при дополнительном условии, что колебательный квант мал по сравнению с энергиями электронных переходов и рассеяние света происходит в области, далекой от резонанса.

Проанализируем теперь матричный элемент $(\hat{H}_v)_{kn}$. Для этого заметим, что член в выражении электронного гамильтониана \hat{H}_e молекулы, соответствующий электронно-ядерному взаимодействию, может быть представлен около положения равновесия молекулы в форме

$$V_{\text{эл.яд}}(Q) = V_{\text{эл.яд}}(0) + \sum_j \left(\frac{\partial V_{\text{эл.яд}}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j \quad (5.23)$$

Здесь $V_{\text{эл.яд}}(Q)$ — оператор электронно-ядерного взаимодействия, зависящий от координат электронов, так и от координат ядер, в частности нормальных координат; $V_{\text{эл.яд}}(0)$ и $(\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_j)_0$ операторы, зависящие только от электронных координат. Сумма $\sum_j (\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_j)_0 Q_j$ представляет собой оператор возмущения, вызванного колебаниями ядер.

В тех случаях, когда происходит возбуждение колебаний ядер при неизменном электронном состоянии, под энергией возмущения электронной части уравнения Шредингера следует понимать величину, равную среднему значению оператора возмущения для соответствующего колебательного перехода. Поэтому

$$\hat{H}_v = \left(\frac{\partial V_{\text{эл.яд}}}{\partial Q} \right) \int \Psi_v' Q \Psi_v dQ = \left(\frac{\partial V_{\text{эл.яд}}}{\partial Q_i} \right) Q_{0i} \quad (5.24)$$

Здесь учтено, что переход совершается с изменением одного колебательного квантового числа v_i от 0 до 1.

На основании (5.24) имеем

$$(\Delta H_v)_{kn} = (\partial V_{\text{эл.яд}} / \partial Q_i)_{kn} Q_{0i} \quad (5.25)$$

Индекс 0 производной от $V_{\text{эл.яд}}$ по нормальной координате для простоты опускаем.

Сравнивая (5.20) и (5.21) и учитывая (5.25), окончательно получим

$$a'_{xy} = (a_{xy} / \partial Q_i)_0 Q_{0i} \quad (5.26)$$

Можно, следовательно, сказать, что при сделанных предположениях вероятность перехода при комбинационном рассеянии формально определяется производной квантовомеханического тензора поляризуемости молекулы по нормальной координате, вычисленной около положения равновесия молекулы.

Интенсивность линии КР для перехода с возбуждением i -го нормального колебания будет определяться тензором

$$(\partial((a)) / \partial Q_i)_0 Q_{0i} \quad (5.27)$$

Для переходов, связанных с изменением двух квантовых колебательных чисел v_i и v_j , интенсивность линии КР будет определяться квадратом величины

$$\left(\frac{\partial((a))}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_{0i} Q_{0j} \begin{pmatrix} v_i = 0 \rightarrow v_i = 1 \\ v_j = 0 \rightarrow v_j = 1 \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

Эти и другие подобные им соотношения можно получить с помощью формального разложения тензора поляризуемости молекулы в ряд по нормальным координатам около положения равновесия, вычисляя далее матричные элементы для всевозможных колебательных переходов. Мы получим в этом случае формулы, совершенно аналогичные выведенным ранее для матричных элементов дипольного момента молекулы, с той только разницей, что везде вместо вектора дипольного момента будет стоять тензор поляризуемости молекулы.

В дальнейшем в ряде случаев для сокращения записи мы будем обозначать тензор $(\partial((a))/\partial Q_j)_0$ символом $((a'))$.

Как и в случае теории интенсивностей в ИК спектрах, хотя и имеется возможность выразить составляющие тензора производных поляризуемости молекулы по нормальным координатам с помощью соответствующих квантовых методов, однако, получающиеся выражения чрезвычайно громоздки. Подобные квантовые расчеты еще не нашли пока соответствующего применения. Поэтому теория интенсивности КР спектров строится на полуэмпирической основе, причем в качестве параметров вводятся тензоры поляризуемости связей и производные от них по естественным колебательным координатам. Полный тензор поляризуемости молекул представляется в виде суммы

$$((a)) = \sum_k ((a_k)), \quad (5.29)$$

где $((a_k))$ — тензоры поляризуемости каждой из связей. Формула эта аналогична формуле $\underline{\mu} = \sum_k \mu_k \underline{e}_k$ для дипольного момента молекулы, и в ней роль эмпирических параметров играют элементы тензоров $((a_k))$ для всех связей. Подобно параметрам μ_k тензоры $((a_k))$ имеют смысл поляризуемости связей и могут быть использованы для характеристики связей только для аддитивных молекул. Для неаддитивных молекул тензоры $((a_k))$ теряют свой смысл характеристик связей, превращаясь в эмпирические параметры, соответствующие выбранному способу представления тензора поляризуемости молекул. В общем случае $((a_k))$ зависят как от свойств связи, так и от свойств связей ближайшего и дальнего окружений.

При дифференцировании тензора поляризуемости молекулы в форме $((a)) = \sum_k ((a_k))$ по нормальным и естественным координатам появятся соответствующие производные $(\partial(a_k)_{xx}/\partial q_n)_0$; $(\partial(a_k)_{yy}/\partial q_n)_0$ и т.п. Вместе с компонентами тензоров $((a_k))$ они образуют систему электрооптических параметров для спектров КР. Параметры эти не зависят от механических свойств молекул и отражают только свойства электронной оболочки молекул. Для аддитивных молекул все производные от $((a_k))$ по удаленным естественным координатам полагаются равными нулю. Оставшиеся производные по смыслу будут соответствовать аналогичным величинам для двухатомных молекул. Взаимодействие связей учитывается введением частично или всех (для полностью неаддитивных молекул) производных от $((a_k))$ по координатам растяжения "чужих" связей, а также изменений валентных углов и т.д.

Эти параметры также определяются на основании решения соответствующей обратной задачи (см. главу 11).

Если эмпирические параметры известны, то можно найти след и анизотропию тензора, через которые выражаются интенсивности и степени деполаризации линий КР.

Для производных тензора поляризуемости по нормальным координатам можно получить компактные матричные формулы, весьма удобные для конкретных расчетов (см. § 10.3).

ГЛАВА 6

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ АЛГОРИТМОВ И ПРОГРАММ
ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ НА ЭВМ

§ 6.1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРОГРАММОСТРОЕНИЯ
В ОБЛАСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

На первых этапах на ЭВМ были возложены лишь операции диагонализации матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных, точнее диагонализации матрицы полных динамических коэффициентов $D = TU$. Однако уже довольно скоро появились целые комплексы программ. Так, первый созданный в нашей стране комплекс программ [17] производил вычисление частот и форм колебаний многоатомных молекул, смещений атомов из положений равновесия, уточнение значений силовых постоянных по методу наименьших квадратов. В появившихся вслед за этим более совершенных комплексах [18] наряду с этим ставилась уже задача и автоматизации формирования матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных. Таким образом, современный развитый комплекс программ явился закономерным этапом дальнейшего развития теории спектров и специального программирования. В процессе развития этого направления выработалась четкая идеология и требования, которые целесообразно предъявить к программам, чтобы они обеспечивали решения практически всех выдвигаемых практикой задач в настоящее время и легко дополнялись в будущем. В процессе создания специализированных комплексов программ не только расширялся круг решаемых ими задач и уменьшалась доля ручного труда по подготовке исходных данных, но и вырабатывался специальный язык общения с ЭВМ и приемы задания исходной информации с тем, чтобы запись соответствующей инструкции для ЭВМ не требовала от исследователя выполнения каких-либо сложных операций, была наглядной и понятной. Разработка удобных вычислительных алгоритмов оказала и обратное влияние на саму теорию колебательных спектров, приведя к тому, что ее математический аппарат был полностью переведен на матричный язык, наиболее удобный для ЭВМ.

Ряд приемов, удобных при ручном счете, например вычисление кинематических коэффициентов по стандартным формулам, элементов матрицы перехода от естественных координат к координатам

симметрии методами теории групп, поиск и исключение зависимых координат, оказался нерациональным при применении ЭВМ и был заменен новыми. Даже такая операция, как поиск частот и форм колебаний как собственных чисел и векторов несимметричной матрицы D , была заменена более выгодной в смысле применения ЭВМ и дающей к тому же возможность произвести ряд важных проверок правильности всего решения процедурой последовательной диагонализации матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных. Такое обратное влияние ЭВМ на теорию с неизбежностью должно было привести к тому, что сейчас, разрабатывая новый раздел теории колебательных спектров и соответствующий вычислительный аппарат, теоретик должен задавать себе вопрос о том, удобен ли выбранный им метод для программирования на ЭВМ и как он связан со всеми уже созданными и реализованными в виде программ алгоритмами. Так, например, при решении ангармонической задачи приходится отказываться от заманчивого на первый взгляд пути дифференцирования стандартных выражений для кинематических коэффициентов по колебательным координатам и идти по другому пути, описанному в § 3.5. Практика показывает, что сохраняются лишь те вычислительные приемы, которые наиболее удобны для ЭВМ. Естественно, что теоретики должны это учитывать.

На ЭВМ возложены задачи формирования матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных, определение точечной группы симметрии молекул, вычисление координат симметрии, вычисление частот и форм колебаний в естественных и декартовых координатах, вычисление спектральных кривых ИК поглощения и КР, решение обратных спектральных задач для силовых постоянных и электрооптических параметров, расчет спектров полимеров и кристаллов, учет ангармонизма [11, 12]. Решение всех этих задач взаимосвязано, выходные величины одного этапа являются входными для следующего, имеется возможность хранить и накапливать результаты расчетов и при необходимости использовать их для предсказания спектров новых соединений. Одним из главных достижений следует считать то, что в процессе всей этой работы были выработаны простые приемы представления исходных данных, такие, что решение всех перечисленных выше сложных задач, еще недавно представляющих очень большие трудности для неспециалистов, стало доступно исследователям практически любых направлений: физикам-экспериментаторам, химикам, биологам, геохимикам и др. От исследователя не требуется уже освоения материала толстых монографий по теории колебательных спектров молекул, полимеров и кристаллов, если перед ними возникает задача теоретического анализа спектра в достаточно стандартной ситуации, а лишь умение грамотно записать исходную информацию для ЭВМ.

Еще на одном вопросе (см. также ниже в § 6.2), связанном с выбором способа формирования колебательного уравнения и соответствующих программ, нам хотелось бы остановиться. Речь идет о целесообразности создания высокоавтоматизированных программ с

очень простым заданием исходных данных или так называемых жестких программ.

Казалось бы, ясно, что чем проще задание исходной информации и чем меньше надо задать условных чисел в соответствующем описании, тем лучше. Однако здесь надо иметь в виду одно принципиальное обстоятельство. Упрощение задания исходного материала, как правило, неизбежно требует стандартизации какого-то момента. Так, например, учитывая, что чаще всего при расчетах органических молекул используется валентно-силовая система координат, можно поручить самой ЭВМ введение в качестве координат изменений всех валентных углов и не записывать необходимую для этого цифровую информацию так, как это делается в приводимых ниже программах. Экономия получается большая, но программа сразу же теряет такое важное качество, как универсальность. Могут быть и такие молекулы, где более выгодно применить центрально-силовую систему координат. Поэтому работу по упрощению и сокращению количества исходных данных, вводимых в ЭВМ для расчетов спектральных характеристик, надо проводить с осторожностью, чтобы не сделать программу излишне "жесткой" и пригодной лишь для использования в узком классе задач. Надо также всегда иметь в виду и возможность решения не только, например, механической, но и электрооптической задачи и продумывать задание исходных данных так, чтобы не приходилось вмешиваться серьезным образом в ход вычислений на каждом этапе перехода от одного решения к другому. Одним словом, надо искать оптимальный подход, имея в виду проблему в целом, а не только данную частную задачу.

§ 6.2. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОГРАММАМ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Строя программы для молекулярной спектроскопии, мы должны иметь в виду систему человек-машина и в поисках алгоритмов обработки спектральной информации не стремиться отнять у спектроскописта какую-либо из его прерогатив. Далее нужно помнить, что в этой системе, предназначенной для переработки спектральной информации, машина служит человеку, а не наоборот. Поэтому никакие усилия, затраченные на облегчение процесса общения человека с машиной и на увеличение информационной емкости машины, не окажутся напрасными.

Проблема увеличения информационной емкости машины (имеется в виду не объем памяти машины, а его наполнение спектроскопической и физической информацией) косвенно связана с проблемой облегчения общения человека с машиной. Чем богаче банк спектроскопической информации, хранящейся в машине, тем больше и быстрее окупаются усилия, затрачиваемые спектроскопистом на освоение техники общения с машиной. Здесь многое можно сделать средствами самой теории колебаний молекул, безотносительно к технике построения программ. Действительно, чем больше физических проблем будет рассмотрено в рамках единой теории колебаний

молекул, тем более широкий круг задач можно будет решать на машине. Необходимо только, чтобы результаты, полученные в теории, были записаны на языке матричной алгебры и в единой идеологии. Тогда можно будет найти единые алгоритмы преобразования информации, относящейся к различным разделам теории, и подключить новые программы к уже имеющимся. Только в этом случае можно надеяться, что при решении целого ряда задач, относящихся к одной и той же молекулярной модели, машина не потребует, чтобы исследователь приостановил процесс передачи информации от задачи к задаче с целью ее ручного преобразования к новой форме.

Если выполнено требование единства формы различных частей теории и все теоретические положения доведены до состояния алгоритмов, машина, реализующая эти алгоритмы, превращается в новое средство хранения и распространения научного багажа, накопленного в данной области науки. В некотором отношении это средство выгодно отличается от привычной научной монографии. Изучив инструкцию к программам, спектроскопист может сразу пользоваться для своих целей предсказательной мощью теории, заложенной в машину, не вникая в подробности теории и математического аппарата.

Большое значение имеет степень завершенности каждого раздела теории. Завершенность выводов позволяет строить алгоритмы, а не пользоваться отдельными формулами теории. Только на такой основе можно создать так называемые сервисные программы. Такие программы не требуют выполнения предварительных расчетов, подсчета полученных результатов и внесения изменений в тексты программ при переходе от одной задачи к другой. В описываемую систему, рассчитанную на использование специалистами с различным уровнем подготовки, можно включить только сервисные программы.

Проблема облегчения процесса общения человека с машиной является наиболее сложной. Ее решение во многом зависит от путей развития как конструкций ЭВМ, так и их системного программного обеспечения. Программисты, связанные с разработкой специализированных программ, вынуждены действовать в рамках предоставленных им возможностей. Однако и в этих рамках можно многое сделать. На первый план здесь выдвигается задача многократного перевода информации, передаваемой от человека к машине и наоборот, с одного языка на другой. Решая задачу о колебаниях молекулы на машине, исследователь должен сообщить машине свои представления о модели молекулы. Теория колебаний в настоящее время требует очень подробного описания модели. Весьма точно и совершенно однозначно должна быть задана геометрия молекулы, т.е. длины валентных связей и все валентные и торсионные углы, или же должны быть заданы декартовы координаты всех атомов, что характерно для моделей кристаллов и очень неудобно для молекул. Должны быть заданы массы всех атомов. Должна быть подробно описана выбранная исследователем система естественных колебательных координат и соответствующая ей система силовых и электрооптических параметров молекулы. Число естественных колебатель-

ных координат n для N -атомной молекулы обычно больше, чем $3N-6$ из-за наличия зависимых колебательных координат. Общее количество вводимых чисел в верхнем треугольнике симметричной матрицы силовых постоянных равно $n(n+1)/2$, в матрице электрооптических параметров оно приблизительно равно Nn . Отсюда видно, что даже для молекулы средних размеров количество вводимых параметров очень велико.

Безошибочный ввод в машину такого большого количества параметров сам по себе представляет непростую задачу. Однако основная сложность заключается в том, что исследователь представляет себе эту информацию совсем не в той форме, которая удобна для организации ввода и для использования в специализированных колебательных программах. Заставить исследователя приводить свои представления о молекуле к виду, удобному для машины, совершенно недопустимо. Поэтому специализированные программы должны включать в себя блоки перевода вводимой информации на язык матричной алгебры, характерной для ЭВМ.

Конечные результаты расчетов также нужно переводить на язык, удобный человеку. Дело в том, что конечные результаты работы колебательных программ имеют матричную форму, которая плохо усваивается человеком, когда матрицы велики. Далее, конечная цель спектроскописта - получение от машины спектральных признаков заданной модели. Легче всего сравнивать предсказываемые спектральные признаки с наблюдаемыми в эксперименте, если они представлены в той же форме, что и экспериментальные спектры, т.е. в виде спектральных кривых. Таким образом, программы должны содержать блоки перевода цифровой информации в графическую.

Есть еще один аспект проблемы общения человека с машиной. При решении задач о колебаниях молекулы промежуточные результаты, как правило, имеют значительно больший объем, чем исходные данные и конечные результаты. Поскольку человек с трудом воспринимает громоздкую численную информацию, бесполезно и бессмысленно без нужды выдавать ему промежуточные результаты. Следовательно, мы должны совершенно отказаться от моделирования поведения человека, пользующегося арифмометром и самостоятельно контролирующего ход вычислений по промежуточным результатам. Однако такой контроль совершенно необходим. Дело в том, что при характерном для наших задач большом объеме входной информации, задаваемой человеком в несвойственной ему числовой форме, весьма велика вероятность того, что в эту информацию вкрадется техническая или логическая ошибка. Любая такая ошибка приводит к тому, что в машине оказывается не отображение мыслимой исследователем модели молекулы, а какая-то совсем другая модель, чаще всего не имеющая физического смысла. Ясно, что это приводит к бесполезной трате машинного времени и сил исследователя, пытающегося интерпретировать бессмысленные результаты счета. Отсюда возникает необходимость снабдить программы еще одной важной функцией: распознать на возможно более ранней стадии счета ошиб-

ку во входной информации, выдать исследователю диагностику причин появления ошибки и прекратить на этом обработку информации.

В идеале хотелось бы, чтобы программы распознавали ошибки непосредственно при вводе исходной информации. И действительно, современные колебательные программы снабжены наиболее густой сетью логических проверок перерабатываемой информации именно на стадии ввода каждой новой порции входных данных. Однако далеко не каждую логическую или техническую ошибку можно идентифицировать на этом этапе. Единственный способ программного поиска ошибок входной информации состоит в почти непрерывной проверке промежуточных результатов счета на логическую согласованность с основными физическими предпосылками и общими выводами теории колебаний молекул. К сожалению, заметить все логические несообразности входной информации в ее начальной форме невозможно. Перемещаясь от одной части программы к другой, информация о молекулярной модели постепенно приобретает форму, удобную для осуществления все более глубокого логического и физического контроля. Например известно, что матрица силовых постоянных должна быть положительно определенной. Но выяснить это можно только на этапе диагонализации этой матрицы. Поэтому при разработке программ необходимо постоянно искать подходящие моменты для осуществления проверки качества перерабатываемой информации. Теория колебаний молекул представляет нам большие возможности осуществления таких проверок на всем пути следования информации через совокупность программ. Особенно это касается свойств симметрии молекулярных моделей. Поэтому можно утверждать, что для молекул, обладающих симметрией, невозможно получить бессмысленные результаты счета, пользуясь программами, описанными в настоящей работе. Наиболее радикальным средством исключения ошибок является поиск способов сокращения объема входной информации и ее упрощения. Здесь мы снова возвращаемся к мысли о важности разработки удачного языка, на котором исследователь сообщает машине свои представления о молекулярной модели. Язык этот должен быть прост для человека и компактен. Это автоматически уменьшит вероятность генерации ошибочных утверждений, выраженных на таком языке.

Некоторые исследователи заходят, на наш взгляд, слишком далеко по пути упрощения входного языка для колебательных программ. Например, предлагается вообще исключить задание системы естественных колебательных координат молекулы [19, 20]. Действительно, можно ограничиться заданием декартовых координат всех атомов молекулы и поручить программе автоматически ввести систему валентных связей между парами наиболее близко расположенных атомов и систему валентных углов между парами ближайших связей. Тогда построение системы естественных колебательных координат типа растяжения связей и изменения валентных углов легко формализуется. Однако известно, что более или менее удачный выбор системы обобщенных координат для механической сис-

темы определяет успех решения динамической задачи для этой системы. Такими обобщенными координатами в нашем случае являются естественные колебательные координаты. Удачный выбор системы колебательных координат приводит к построению квазидиагональной матрицы силовых постоянных и к ясной картине форм колебаний молекулы. Если же система колебательных координат неадекватна электронному строению молекулы, в матрице силовых постоянных неизбежно появляются неоправданно большие недиагональные элементы, а картина форм колебаний молекулы становится чрезвычайно запутанной. И вряд ли можно надеяться, что для любой молекулярной модели описанный выше способ формального выбора системы естественных колебательных координат окажется удачным. Теперь вспомним о том, что координаты типа излома линейных участков молекулы и неплоские колебательные координаты вообще нельзя ввести однозначно. Отсюда следует, что если даже удастся осуществить программное построение системы этих последних координат, то исследователю придется расплачиваться за это обязательным изучением системы координат, предложенных машиной, и поисками уникальной системы силовых постоянных для каждой новой молекулы. Впрочем, в некоторых специальных случаях автоматическое формирование системы колебательных координат может оказаться оправданным и полезным. Например, при анализе колебаний молекул нормальных и разветвленных алканов совершенно однозначно определяется система зависимых колебательных координат, если учитывать все растяжения связей между ближайшими атомами и изменение всех валентных углов и пренебречь изменениями торсионных углов. В этом случае упомянутый способ формирования системы колебательных координат может облегчить работу исследователя. А вот при анализе колебаний соединения с внутримолекулярной водородной связью, например салицилового альдегида, только сам исследователь может решить, имеет ли смысл описывать в явном виде изменение расстояния между протоном альдегидной группы и ближайшим к нему атомом кислорода или отразить это влияние атомов друг на друга изменением системы силовых постоянных альдегидной и карбонильной группировок. В этом случае формально построенная система колебательных координат может оказаться серьезной помехой в работе.

Обсуждая данные примеры, мы подошли к следующей важной проблеме, которая стоит перед создателями комплекса колебательных программ, а именно, к проблеме универсальности сервисных программ. С одной стороны, нам хотелось бы, чтобы программы были универсальными, т.е. способными решать в рамках определенной теории задачи, относящиеся к молекулам любого химического класса, с любыми особенностями структуры и системы эмпирических параметров. С другой стороны, как было показано выше, надо стремиться к максимальному упрощению входного языка программ. Совершенно ясно, что эти тенденции в программостроении являются антагонистическими. Действительно, упрощая входной язык, мы рискуем настолько снизить его выразительные возможности, что не смо-

жем описать на этом языке какие-то особенности сложной молекулярной модели. Стремление же описывать все более сложные и крупные модели неизбежно ведет к увеличению вероятности появления глубоко спрятанной ошибки в исходных данных.

Нам представляется, что разрешить указанное противоречие можно лишь путем объединения в едином комплексе универсальных и специализированных программ. Важно, чтобы и универсальные и более или менее специализированные входные программы в конце концов приводили существенно различную исходную информацию к стандартному внутреннему машинному виду. Тогда остальные программы комплекса смогут решать свои частные задачи независимо от того, каким путем была введена в машину информация о молекулярной модели. Располагая таким смешанным комплексом специализированных и универсальных входных программ, исследователь будет иметь возможность тратить минимум сил на подготовку исходных данных о молекулах, доступных специализированным программам. В то же время, встретившись с необходимостью проанализировать колебания очень сложной молекулы, он будет иметь возможность обратиться к универсальным программам и, может быть, затратив значительное время на подготовку данных, осуществить ввод данных обо всех особенностях этой молекулы.

Мы не будем обсуждать все возможности специализации входных программ. По-видимому, таких возможностей чрезвычайно много! Остановимся только на одной возможности, которая представляется нам наиболее интересной. Имеется в виду возможность программного использования конечных результатов анализа колебаний молекул в качестве исходных данных для анализа колебаний новых молекул. Эта идея органически связана с самой сутью полуэмпирической теории частот и интенсивностей в колебательных спектрах молекул, которая предсказывает спектр некоторой молекулы на основе параметров, определенных из анализа спектров других молекул. Для того чтобы эта идея была осуществлена, необходимо обеспечить запоминание результатов расчета колебаний любой молекулы во внешней памяти машины в некоторой стандартной форме, а также построить такие специальные программы, в которых могли бы быть использованы эти результаты с целью построения колебательного уравнения новой молекулы. Ясно, что в этом случае исходные данные об анализируемой молекуле могут иметь весьма малый объем и простую структуру, так как они будут содержать лишь информацию о том, откуда надо позаимствовать готовый фрагмент молекулы, какие надо внести в него изменения и с какими другими фрагментами его нужно соединить. Осуществление фрагментарного способа расчета делает систему обучаемой.

Все сказанное выше можно подытожить, сформулировав требования к алгоритмам и программам для теоретического анализа колебательных спектров молекул.

1. Программы должны представлять собой единый комплекс, созданный на основе единой теории, записанной на языке матричной ал-

гебры. Комплекс должен быть открытым, т.е. способным к присоединению новых программ. Эти новые программы могут быть предназначены либо для решения новых задач с использованием результатов, полученных имеющимися программами, либо для решения прежних задач, но иными средствами.

2. Все программы комплекса должны оставлять во внешней памяти ЭВМ свои конечные результаты в некоторой стандартной форме для хранения и использования этих результатов в других программах комплекса в качестве исходных данных.

3. Все программы комплекса должны быть сервисными. Выполнить это требование можно лишь в том случае, если все положения теории колебаний молекул будут доведены до состояния алгоритма переработки информации о механических и электрических свойствах молекулярной модели.

4. Комплекс программ должен обладать богатым парком входных программ, принимающих от исследователя исходные данные о структуре молекулы. Среди входных программ должны содержаться универсальные программы, способные воспринять сведения о модели любой сложности, и специализированные программы, настроенные на прием информации о моделях какого-нибудь определенного класса.

5. Входной язык универсальных программ может быть рассчитан на передачу громоздких сообщений, но он должен быть прост, т.е. выражать информацию о структуре молекулы в форме, привычной для исследователя. Входной язык специализированных программ должен быть не только прост, но и компактен. Выходной язык программ, завершающих обработку информации, должен быть прост и нагляден. Наиболее естественным является представление конечных результатов счета в графической форме.

6. Все программы комплекса должны быть пронизаны сетью логических проверок результатов счета с целью диагностики неизбежных ошибок, содержащихся в исходных данных.

7. Программы должны предоставлять исследователю возможность оставлять в машине на длительное хранение результаты успешного анализа колебаний различных соединений и пользоваться этими результатами при анализе других соединений. Накопление опыта анализа колебательных спектров молекул в виде стандартных библиотек численных данных позволит сделать машинную систему для анализа колебаний молекул обучаемой. Кроме того, это позволит наладить передачу таких данных из одной лаборатории в другую без потерь и искажений.

Описанный ниже комплекс программ и алгоритмов построен с учетом всех перечисленных выше требований. Эксплуатация комплекса доказала его удобство и надежность. Он применялся для расчетов колебательных спектров молекул самых разнообразных типов. Приобретенный опыт был учтен в самых последних версиях программ комплекса [69] и при составлении новых комплексов, реализующих методы решения ангармонических задач.

АЛГОРИТМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ПРОИЗВОЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ

§ 7.1. ФОРМИРОВАНИЕ НАПРАВЛЯЮЩИХ ВЕКТОРОВ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Расчет колебательных спектров соединения с помощью ЭВМ возможен лишь в том случае, если в машине имеется подробное описание пространственной структуры молекулы. Такое описание может быть создано в двух эквивалентных формах, а именно, либо путем задания декартовых координат всех атомов, либо путем задания длин валентных связей, валентных и торсионных углов.

Непосредственно декартовы координаты ядер колеблющейся системы не входят в формулы, по которым вычисляются спектральные характеристики. Используются лишь различные орты, соответствующие выбранным естественным координатам, и длины связей. Например, в выражения для расчета интенсивностей в ИК и КР спектрах непосредственно входят направляющие единичные векторы валентных связей. Кроме того, через них легко выражаются элементы матрицы \underline{V} перехода от смещений атомов к естественным колебательным координатам. Поэтому первой задачей при расчете колебаний произвольной молекулы является формирование матрицы направляющих векторов валентных связей, которую мы будем называть матрицей \underline{E} .

Существует два подхода к формированию матрицы \underline{E} . Первый заключается в том, что в машину в качестве исходных данных вводятся декартовы координаты атомов молекулы и так называемую топологическую матрицу, которая для каждой валентной связи содержит номера атомов, находящихся в начале и в конце связи. В этом случае алгоритм построения матрицы \underline{E} чрезвычайно прост. Обозначим радиусы-векторы начального и конечного атомов некоторой связи соответственно через \underline{r}_H и \underline{r}_K . Тогда направляющий вектор \underline{e} данной связи найдется по формуле

$$\underline{e} = (\underline{r}_K - \underline{r}_H) / \text{mod}(\underline{r}_K - \underline{r}_H). \quad (7.1)$$

Организовав цикл по всем связям, упомянутым в топологической матрице, с помощью формулы (7.1) получаем матрицу \underline{E} . Однако этот подход имеет существенный недостаток: им можно пользоваться в исключительно редких случаях, когда в результате предварительных расчетов известны декартовы координаты атомов. Такую информацию может дать, например, эксперимент по рентгеновской дифракции на кристалле, если предполагают в дальнейшем рассчитывать оптические колебания кристалла в молекулярном приближении. Но чаще всего информация о пространственной структуре молекулы доступна в иной форме, а именно, в форме сведений о длинах валентных связей, о величинах валентных углов и о взаимной ориентации сравнительно крупных атомных группировок. При этом чаще все-

го известны не все значения валентных углов, что не мешает тем не менее однозначно представлять пространственную структуру молекулы.

Второй подход к формированию матрицы \underline{E} заключается в использовании именно такой информации о структуре молекулы и в непосредственном расчете машиной декартовых компонент направляющих векторов связей. Если поставить своей задачей полную формализацию этого подхода, то можно заранее ожидать, что алгоритмы преобразования информации окажутся не очень простыми. Входной язык соответствующих программ также может оказаться сравнительно сложным.

Рассмотрим пример. Пусть надо описать геометрию молекулы этана, показанной на рис. 9. Допустим, что по данным эксперимента угол НСН отличается от тетраэдрического и составляет $109^\circ 19'$. Метильные группировки расположены в шахматной конфигурации. Длины всех связей известны. Этих сведений достаточно, чтобы однозначно представить пространственную модель молекулы. Угол НСС определяется специальным расчетом. И если бы для колебательных программ было бы необходимо, чтобы в исходных данных с самого начала перечислялись значения всех валентных углов, это могло бы привести к значительным затратам ручного труда и к затруднению их использования даже в таком простом случае.

Из этого примера видно, что необходимо разработать такой входной язык для программ, который позволил бы человеку выразить нечисловые геометрические характеристики модели с помощью каких-то простых чисел, удобных для ввода в машину. Алгоритм, заложенный во входные программы, должен быть способен интерпретировать эти числа на языке количественных связей между геометрическими характеристиками модели. В нашем примере задача была бы однозначно решена, если бы человек мог сообщить машине следующую информацию: между векторами 3 и 4 угол составляет $109^\circ 19'$; вектор 2 составляет как с вектором 3, так и с вектором 4 углы $109^\circ 19'$; вектор 1 можно представить себе как сумму векторов 2, 3 и 4, взятых с противоположными знаками; векторы 5, 6, 7 антипараллельны соответственно векторам 2, 3, 4. Если бы входные программы смогли интерпретировать подобную информацию, в машине возникла бы правильная матрица \underline{E} , хотя мы по-прежнему не знали бы, каков угол НСС.

Приведенное выше сообщение нельзя ввести в машину в словесной форме, поскольку автоматическая интерпретация словесных сообщений является пока нерешенной общей задачей программирования. Следовательно, мы должны найти способы выразить это сообщение в какой-то условной форме. Ясно также из самого текста сообщения, что даже в таком простом случае нельзя обойтись одним каким-либо способом задания соотношений между векторами. Есть программы, которые используют один избранный способ, но даже в простых случаях, описанных в руководствах к этим программам, их авторы быстро заходят в тупик, пытаясь перейти от одной части молекулы к другой. В качестве выхода из тупика пользователю пред-

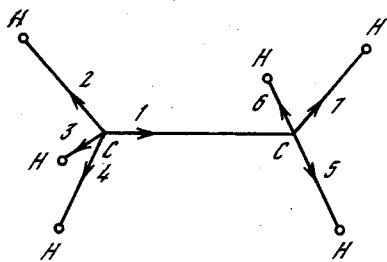


Рис. 9. Система направляющих векторов связей молекулы этана

лагается заняться тригонометрическими расчетами для определения неизвестных в явном виде валентных или двугранных углов.

Мы предлагаем заложить во входной язык алгоритмов построения

матрицы \underline{E} несколько различных способов выражения связей между известными и неизвестными векторами [21, 22]. Предварительные исследования показали, что достаточно располагать четырьмя способами, которые описаны ниже, чтобы практически для любой молекулярной модели выразить все связи между ее направляющими векторами без каких-либо вспомогательных расчетов. Поскольку во всех этих способах неизвестный вектор рассчитывается на основе других векторов, уже имеющихся в матрице \underline{E} , необходимо дополнить эти способы расчета средствами ввода в матрицу \underline{E} каких-либо векторов с известными проекциями на декартовы оси координат. Одно из таких средств состоит в программном присвоении соответствующих проекций векторам, изображающим координатные орты $\underline{i}, \underline{j}, \underline{k}$. Ортам приписаны некоторые служебные номера, под которыми они постоянно хранятся в матрице \underline{E} . Зная эти номера, исследователь имеет возможность какими-то способами выразить новые векторы через координатные орты. Второй прием состоит в том, что исследователь может ввести с карт известные ему декартовы проекции некоторых векторов. Этот прием используется редко.

Рассмотрим теперь способы выражения векторов с неизвестными проекциями через векторы с уже известными проекциями на декартовы оси координат.

Способ 1. Вектор \underline{e}_3 рассчитывается через известные векторы \underline{e}_1 и \underline{e}_2 и углы ϕ_1 и ϕ_2 (рис. 10). В силу того, что значения углов ϕ_1 и ϕ_2 неоднозначно определяют расположение вектора \underline{e}_3 относительно плоскости P (вектор \underline{e}_3 может оказаться как над, так и под плоскостью P), мы заложили в алгоритм чувствительность к порядку, в котором исследователь упоминает векторы \underline{e}_1 и \underline{e}_2 в своем сообщении машине. Программа строит на векторах \underline{e}_1 и \underline{e}_2 как векторное произведение вспомогательную нормаль к плоскости

$$\underline{n} = [\underline{e}_1 \times \underline{e}_2] / \text{mod}[\underline{e}_1 \times \underline{e}_2], \quad (7.2)$$

причем порядок сомножителей в формуле (7.2) определяется их порядком в исходных данных. Таким образом, направление нормали \underline{n} относительно векторов \underline{e}_1 и \underline{e}_2 определяется однозначно. Теперь потребуем, чтобы вектор \underline{e}_3 строился так, чтобы выполнялось условие $\underline{e}_3 \cdot \underline{n} \geq 0$. Тогда ориентация вектора \underline{e}_3 в пространстве станет вполне определенной.

Пользуясь исходными данными, машина рассчитывает следующие величины:

$$\cos \beta = \underline{e}_1 \cdot \underline{e}_2,$$

$$\cos \gamma = \sqrt{1 - (\cos^2 \phi_1 + \cos^2 \phi_2 - 2 \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \beta) / \sin^2 \beta}.$$

Затем машина составляет систему уравнений

$$\underline{e}_1 \cdot \underline{e}_3 = \cos \phi_1, \quad \underline{e}_2 \cdot \underline{e}_3 = \cos \phi_2, \quad \underline{n} \cdot \underline{e}_3 = \cos \gamma,$$

из которой и находит проекции вектора \underline{e}_3 . Вектор \underline{e}_3 автоматически получается единичным.

Естественно, что в исходных данных задаются не сами известные векторы, а их номера в частично сформированной матрице \underline{E} . Номер вектора \underline{e}_1 или \underline{e}_2 может быть задан со знаком минус, если для удобства расчета надо временно изменить знак вектора. Таким образом, исходные данные для расчета вектора по способу 1 имеют достаточно простую структуру. В остальных способах исходные данные задаются еще проще.

Способ 1 удобно применять на разветвленных участках молекулы. Формально он вполне пригоден и для построения нормали к плоскости, заданной двумя неколлинеарными векторами. Такие нормали часто приходится задавать в качестве вспомогательных векторов, чтобы облегчить выражение неизвестных векторов через ранее рассчитанные. Однако проще иметь возможность непосредственного расчета нормали, как векторного произведения двух векторов.

Способ 2. Нормаль \underline{n} к плоскости, образуемой векторами \underline{e}_1 и \underline{e}_2 , рассчитывается по формуле (7.2). В исходных данных указывают с нужными знаками номера векторов \underline{e}_1 и \underline{e}_2 . При этом порядок следования номеров определяет направление нормали по правилу векторного произведения. Вспомогательные векторы хранятся в матрице \underline{E} наряду с направляющими векторами связей.

Способ 3. Вектор \underline{e}_2 получается путем поворота вектора \underline{e}_1 вокруг оси поворота, определяемой единичным вектором \underline{t} на угол ϕ (рис. 11). В исходных данных номера векторов \underline{e}_1 и \underline{t} задаются с нужными знаками. Если угол ϕ задан отрицательным, поворот в противоположную сторону. Пользуясь исходными данными, машина находит проекции вектора \underline{e}_2 из матричного равенства $\underline{e}_2 = M \underline{e}_1$, где матрица поворота M имеет следующий вид:

$$M = \begin{bmatrix} t_x^2(1-\cos\phi)+\cos\phi & t_x t_y(1-\cos\phi)+t_z \sin\phi & t_x t_z(1-\cos\phi)-t_y \sin\phi \\ t_y t_x(1-\cos\phi)-t_z \sin\phi & t_y^2(1-\cos\phi)+\cos\phi & t_y t_z(1-\cos\phi)+t_x \sin\phi \\ t_z t_x(1-\cos\phi)+t_y \sin\phi & t_z t_y(1-\cos\phi)-t_x \sin\phi & t_z^2(1-\cos\phi)+\cos\phi \end{bmatrix}. \quad (7.3)$$

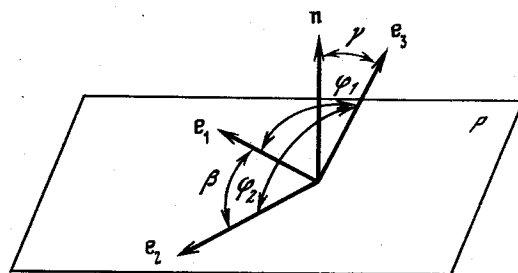


Рис. 10. Первый способ расчета вектора

Вектор e_2 автоматически получается единичным, поскольку матрица M ортогональна.

Этим способом удобно пользоваться при расчете

группы векторов, обладающих локальной осью симметрии, либо при расчете группы векторов, лежащих в одной плоскости. В последнем случае по способу 2 должна быть предварительно рассчитана нормаль к плоскости, если только один из координатных ортов не является такой нормалью. Нормаль используется в качестве вектора оси вращения t .

Способ 4. Вектор e находится как нормированная к единице сумма k известных единичных векторов, заданных в исходных данных их номерами в матрице \underline{E} (при необходимости любой номер вектора может быть задан со знаком минус)

$$e = \frac{\sum_{i=1}^k e_i}{\text{mod } \sum_{i=1}^k e_i} \quad (7.4)$$

Этим способом удобно пользоваться для построения биссектрис валентных углов и для построения векторов, совпадающих с локальными осями симметрии групп из k известных векторов. Этим способом также удобно размножать параллельные и антипараллельные векторы, причем в этом случае $k = 1$.

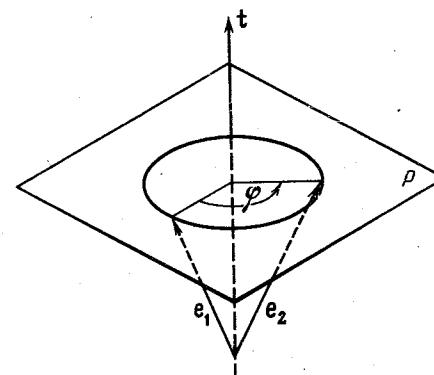
Обратимся снова к примеру, показанному на рис. 9, и продемонстрируем, как можно воспользоваться описанными способами, чтобы воспроизвести в машине систему единичных направляющих векторов в соответствии с выбранной нумерацией. Пусть известно, что в машине уже имеются проекции координатных ортов, причем орты i, j, k имеют соответственно номера 101, 102, 103.

Расчет удобно начать с вектора 2. Припишем ему такие же проекции, как у орта i , т.е. направим связь 2 вдоль оси x . Тогда в исходных данных появится последовательность чисел: 2 - номер рассматриваемого вектора; 4 - способ расчета; 1 - количество складываемых векторов в формуле (7.4); 101 - номер единственного вектора в сумме.

Далее построим вектор 3, повернув вектор 2 (теперь его проекции уже определены) на угол $109^\circ 19'$ вокруг орта k , т.е. вокруг оси z . В исходных данных это будет выражено последовательностью чисел: 3 - номер рассчитываемого вектора; 3 - способ расчета; 2 - номер поворачиваемого вектора; 103 - номер вектора оси поворота; $109^\circ 19'$ - угол поворота.

Вектор 4 построим исходя из условия, что он составляет углы $109^\circ 19'$ с векторами 3 и 2: 4 - номер рассчитываемого вектора; 1 - способ расчета; 2 - номер известного вектора; $109^\circ 19'$ - угол

Рис. 11. Третий способ расчета вектора



между рассматриваемым и известным векторами; 3 - номер второго известного вектора; $109^\circ 19'$ - угол между рассматриваемым и вторым известным вектором.

Теперь найдем вектор 1, пользуясь снова четвертым способом расчета: 1 - номер рассчитываемого вектора; 4 - способ расчета; 3 - количество векторов в сумме; -2, -3, -4 - номера складываемых векторов с нужными знаками.

Далее, пользуясь только способом 4, рассчитаем векторы 5, 6 и 7, которые антипараллельны векторам 2, 3 и 4: 5, 4, 1, -2 - расчет вектора 5; 6, 4, 1, -3 - расчет вектора 6; 7, 4, 1, -4, - расчет вектора 7.

Из этого примера видно, каким простым является входной язык программы, позволяющей сформировать матрицу \underline{E} . Достоинством предложенного варианта языка является то, что на нем легко записывается произвольная последовательность сообщений о самых разнообразных зависимостях между направляющими векторами валентных связей молекулы. В то же время эти сообщения записываются в такой форме, которая может быть легко прочитана и интерпретирована машиной.

Важно и то, что машина легко может проверить, нет ли в сообщении, записанном на таком языке, каких-либо синтаксических ошибок. Проверяется правильность задания номера способа расчета (он не должен быть больше 4) и правильность задания номера любого вектора (он должен лежать в определенном диапазоне). В способах расчета 1 и 2 проверяется неколлинеарность известных векторов. Обращаясь к уже имеющемуся в матрице \underline{E} вектору, программа проверяет его на единичность. Если вектор был ошибочно задан, как уже известный, а на самом деле его проекции еще не определены, то в программе это обнаружится, так как в начале работы всем векторам, кроме координатных ортов, присваиваются нулевые значения. При расчете суммы векторов по способу 4 перед нормировкой требуется, чтобы сумма не была близка к нулю. Все это обеспечивает легкую идентификацию ошибки в исходных данных.

§ 7.2. ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦ В И Т

Векторная матрица \underline{V} перехода от смещений атомов к естественным колебательным координатам относится к классу редких матриц, т.е. таких матриц, большая часть клеток которых заполнена ну-

лями. Действительно, в каждой строке матрицы \underline{B} отличны от нуля только элементы, стоящие в столбцах, номера которых соответствуют атомам, имеющим отношение к данной колебательной координате. Наиболее плотно заполнены строки, относящиеся к неплоским координатам: неплоская координата изменения двугранного угла между двумя плоскостями связана с движениями 6 атомов. Строки, относящиеся к колебательным координатам других типов, содержат по два или три ненулевых элемента. Поскольку матрица \underline{B} является векторной, в памяти машины необходимо хранить три матрицы $\underline{B}_x, \underline{B}_y, \underline{B}_z$, элементы которых определяют проекции векторов \underline{b} на координатные оси. При расчете колебаний крупной молекулы в оперативной памяти машины наряду с матрицей \underline{B} должны помещаться и другие громоздкие матрицы, уже не обязательно являющиеся редкими. Поэтому естественно искать пути экономии памяти именно за счет представления матрицы \underline{B} в сжатой форме. С операции с матрицами, записанными в памяти машины в некоторой сжатой, условной форме, несколько усложняют логику программ. Однако на это усложнение приходится идти, если мы хотим анализировать колебания крупных молекул.

Выбор условной формы хранения редкой матрицы неоднозначен и определяется многими факторами. Испробовав несколько вариантов [11, 12, 23], мы остановились на таком, который обеспечивает единообразие условной формы записи всех редких матриц, встречающихся в программах анализа колебательных спектров молекул. Кроме матрицы \underline{B} , это — матрица коэффициентов симметрии \underline{C} , матрицы электрооптических параметров $\partial\mu/\partial q$ и $\partial\alpha/\partial q$, а также специальные матрицы, используемые в обратной механической и обратной электрооптической задачах. Единство формы записи всех этих матриц обеспечивает и единую логику их преобразования, что весьма облегчает написание соответствующих программ. В настоящей работе все упомянутые выше матрицы записываются в форме трех массивов. Первый одномерный массив целого типа содержит информацию о количестве ненулевых элементов в каждой строке матрицы. Второй одномерный массив целого типа содержит общий список номеров ненулевых элементов матрицы. Сначала записываются все номера ненулевых элементов первой строки, затем все номера таких элементов второй строки и т.д. Третий массив содержит записанные в таком же порядке сами элементы матрицы. Если матрица векторная, то этот массив является двумерным реального типа. В этом случае экономия памяти получается особенно ощутимой, так как первые два служебных массива здесь имеют заметно меньший объем, чем третий, собственно информационный массив.

Входной язык программы формирования матрицы \underline{B} чрезвычайно прост. Мы предусмотрели возможность задания только четырех типов естественных колебательных координат, а именно, можно вводить координаты изменения длин валентных связей q , изменения валентных углов на нелинейных участках a , координаты изломов линейных участков γ и неплоские координаты χ . В исходных данных указывают количества вводимых координат всех типов $n_q, n_a, n_\gamma,$

n_χ . Любое из этих чисел, кроме n_q , может быть равно нулю. Затем сплошным массивом записывают инструкцию машине по формированию строк матрицы \underline{B} . В инструкции перечисляют только номера атомов в координатах растяжения связей и номера связей в координатах других типов.

Расчет элементов матрицы \underline{B} ведется следующим образом [21].

Координаты растяжения связей. В инструкции в порядке нумерации связей указываются парами номер атома k_i , из которого исходит направляющий вектор, и номер атома p_i , к которому направлен единичный вектор \underline{e}_i данной связи. Строка матрицы \underline{B} , относящаяся к координате q_i , формируется в машине в виде элементов: $k_i, -\underline{e}_i, p_i, \underline{e}_i$. При этом номера атомов, являющиеся номерами столбцов матрицы \underline{B} , записываются во второй служебный массив, а проекции векторов записываются в третий массив. В первый служебный массив вписывается число 2. Таким же образом оформляются строки, относящиеся к координатам других типов. Только в первый массив для угловых координат вписывается число 3, а для неплоских — число 6.

Координаты изменения углов на нелинейных участках молекулы. Инструкция составления координаты a состоит из двух номеров i и j связей, образующих данный валентный угол. По номерам связей машина в инструкции по составлению координат q находит номера атомов k_i, p_i первой связи и номера атомов k_j, p_j второй связи. Проверяется равенство $k_i = k_j$. Если равенство не выполняется, машина приписывает такие временные знаки векторам \underline{e}_i и \underline{e}_j , чтобы они оказались выходящими оба из общего атома двух связей, образующих валентный угол β , как показано на рис. 2.

Находятся векторы \underline{f}_1 и \underline{f}_2 , перпендикулярные векторам \underline{e}_i и \underline{e}_j

$$\underline{f}_1 = (\underline{e}_j - \underline{e}_i \cos \beta) \sigma_i / \sin \beta,$$

$$\underline{f}_2 = (\underline{e}_i - \underline{e}_j \cos \beta) \sigma_j / \sin \beta,$$

где $\cos \beta = \underline{e}_i \underline{e}_j$; σ_i и σ_j — обратные длины связей.

Строка матрицы \underline{B} , соответствующая координате a , записывается в машине элементами $p_i, -\underline{f}_1, k_i, \underline{f}_1 + \underline{f}_2, p_j, -\underline{f}_2$.

Координаты изменения углов на линейных участках молекулы.

В инструкции указываются номера векторов \underline{e}_i и \underline{e}_j , образующих валентный угол, равный 180° , и номер вектора \underline{v} , перпендикулярного к данному линейному участку. Вектор \underline{v} определяет направление, в котором происходит изгиб линейного участка молекулы. Этот вектор должен быть заготовлен в матрице \underline{E} одновременно с направляющими векторами связей. Строка матрицы \underline{B} , соответствующая координате γ , записывается в машине элементами $p_i, -\nu \sigma_i, k_i, \nu(\sigma_i + \sigma_j), p_j, -\nu \sigma_j$. Номера атомов находятся так же, как и при расчете координаты a .

Неплоские координаты. Инструкция для координаты типа выхода связи из плоскости содержит номера векторов \underline{e}_i и \underline{e}_j , образующих

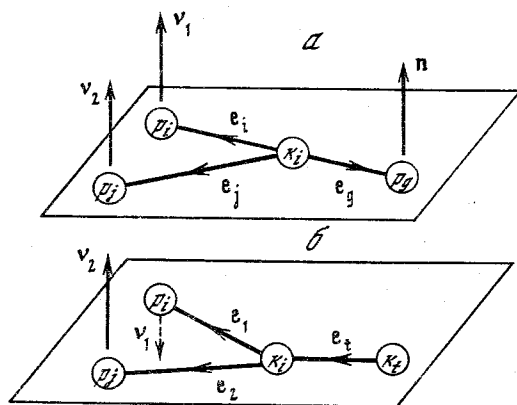


Рис. 12. К расчету координаты выхода связи из плоскости (а) и изменения двугранного угла (б)

плоскость, и вектора e_g связи, которая выходит из данной плоскости. Важен порядок, в котором упоминаются векторы e_i и e_j , так как от этого зависит направление нормали к плоскости, что существенно при дальнейшем учете симметрии колебаний.

По номерам векторов машина находит номера атомов k_i, p_i, k_j, p_j и k_g, p_g и при необходимости так меняет знаки векторов, чтобы построить локальную систему трех векторов, выходящих из общего атома k_i (рис. 12, а).

Находятся векторы

$$\underline{n} = \sigma_g \frac{[e_i \times e_j]}{\text{mod}[e_i \times e_j]},$$

$$\nu_1 = \sigma_i \frac{[e_j \times e_g]}{\text{mod}[e_i \times e_j]}, \quad \nu_2 = -\sigma_j \frac{[e_i \times e_g]}{\text{mod}[e_i \times e_j]}.$$

Строка матрицы \underline{B} для координаты выхода связи из плоскости заполняется следующим образом: $p_i, -\nu_1, k_i, \nu_1 + \nu_2, p_j, -\nu_2, p_g, -\underline{n}, k_i, \underline{n}, p_g, 0$.

Последний элемент добавляется затем, чтобы количество столбцов для любых неплоских координат было одинаково. Это несущественно удлиняет запись матрицы \underline{B} , но зато значительно упрощает логику программы ее формирования. Формально можно считать, что связь g является выродившейся плоскостью, определяемой атомами p_g, k_i, p_g .

Инструкция для координаты изменения двугранного угла содержит сведения о двух плоскостях, вращающихся вокруг некоторых осей. Для каждой плоскости указываются номера векторов e_i и e_j , образующих плоскость, и номер вектора e_t некоторой связи, являющейся осью вращения данной плоскости. Такой способ задания неплоской координаты является совершенно универсальным.

Порядок задания векторов e_i и e_j безразличен. Симметрия данного движения полностью определяется направлением вектора e_t . Номер этого вектора может быть задан со знаком минус, если нужно изменить направление вектора. На рис. 12, б показана одна из двух плоскостей.

Машина, пользуясь номерами векторов, находит номера атомов k_i, p_i, k_j, p_j и k_t, p_t и строит локальную систему векторов e_1 и e_2 , выходящих из углового атома k_i . Один из атомов k_t или p_t связи, определяющей ось поворота, должен совпадать с одним из атомов k_i, p_i, p_j . Далее машина по формуле (7.2) рассчитывает нормаль к данной плоскости и векторы

$$\nu_1 = \sigma_i \underline{n}(e_t, e_2)/A, \quad \nu_2 = -\sigma_j \underline{n}(e_t, e_1)/A,$$

где

$$A = \sqrt{(e_t, e_1)^2 + (e_t, e_2)^2 - 2(e_1, e_2)(e_t, e_1)(e_t, e_2)}.$$

Строка матрицы \underline{B} представляется для первой плоскости элементами $p_i, -\nu_1, k_i, \nu_1 + \nu_2, p_j, -\nu_2$ и аналогичными элементами для второй плоскости.

Из всего изложенного видно, что достигнут некий компромисс между требованием предоставить исследователю возможность выбрать для молекулы систему естественных колебательных координат по своему усмотрению, сообразуясь с физическими особенностями модели, и требованием максимально упростить входной язык программы, воспринимающей сведения о молекуле. Возможно, для крупной молекулы инструкция машине по формированию матрицы \underline{B} окажется довольно длинной, однако, она имеет очень простую структуру и позволяет автоматически выявлять имеющиеся в ней синтаксические ошибки. Проверяется попадание номеров атомов и связей в определенные интервалы. Проверяется некорректность связей в угловых и неплоских координатах. Проверяется наличие общего атома из связей, образующих валентный угол. Закончив расчет всех координат q , программа проверяет, все ли атомы соединены друг с другом координатами растяжения связей.

Если не обнаружены указанные ошибки, программа подсчитывает порядок колебательного уравнения $n = n_q + n_a + n_\gamma + n_\chi$ и формирует условную запись матрицы \underline{B} в виде трех массивов. Первый массив $\text{MB}(n)$ несет информацию о количестве ненулевых элементов в каждой строке \underline{B} . Второй массив $\text{KB}(n_B)$ содержит номера столбцов в каждой строке. Здесь $n_B = 2n_q + 3(n_a + n_\gamma) + 6n_\chi$. Третий массив $\text{V}(n_B, 3)$ содержит элементы матрицы \underline{B} в виде их проекций на оси координат. Вместе с записью матрицы \underline{B} хранятся обратные массы атомов ϵ и обратные длины связей σ , причем $\epsilon = 1,088/m$ и $\sigma = 1,09/s$. Здесь m — масса атома в атомных единицах массы; s — длина связи, Å. Программа требует выполнения неравенств $1 < m < 1000$ и $0,5 < s < 10$.

Матрица кинематических коэффициентов \underline{T}_p подсчитывается по формуле (3.12). Матрица \underline{T}_p является симметричной, поэтому в машине хранится ее верхний треугольник, записанный в виде одномерного массива $\underline{T}(n_T)$, где $n_T = n(n+1)/2$. Расчет по формуле (3.12)

запрограммирован в виде единой операции без вычисления промежуточных матриц. Алгоритм расчета настолько прост, что с ним целесообразно ознакомиться непосредственно по тексту программы.

Отметим в заключение, что выбранная форма условной записи матрицы \underline{B} оказалась чрезвычайно удобной для построения всех последующих алгоритмов, использующих информацию о пространственной структуре молекулы и о пространственных свойствах ее естественных колебательных координат. Простым просмотром массива MB можно программно выяснить, к какому типу относится любая из колебательных координат молекулы, так как признаками координат типа $q, a(y)$ и χ являются соответственно числа 2, 3 и 6 из этого массива. Возможность программного распознавания типа колебательной координаты именно таким способом важна потому, что при других методах формирования колебательного уравнения (например, из фрагментов) колебательные координаты уже не будут сгруппированы по типам, как было описано выше, а могут следовать в произвольном порядке. Структурная информация, содержащаяся в массиве KB, также может быть программно расшифрована. Так, из двух чисел, относящихся в массиве KB к координате растяжения связи, первое число всегда является номером атома, из которого исходит направляющий вектор связи, а второе число является номером концевого атома связи. Из трех чисел, относящихся к угловой координате или к одной из плоскостей неплоской координаты, второе всегда является номером атома, стоящего в вершине угла. В массиве B в качестве элементов \underline{b} для координат растяжения связей хранятся направляющие единичные векторы связей (вектор \underline{e}_i соответствует столбцу с номером p_i). И в некоторых алгоритмах удобнее извлекать единичные векторы связей не из матрицы E, а непосредственно из матрицы \underline{B} при последовательном просмотре ее условной записи.

Однако не всегда удобно программно расшифровывать структурную информацию, содержащуюся в матрице \underline{B} . Условная запись матрицы \underline{B} позволяет легко прочесть эту информацию лишь при последовательном просмотре всей ее записи. Некоторым алгоритмам нужен прямой доступ к структурной информации о молекуле. Поэтому мы предусмотрели формирование нескольких вспомогательных информационных массивов. Например, для программ, выдающих на печать рисунок молекулы, необходимо иметь декартовы координаты атомов молекулы (радиусы-векторы \underline{r}_a). Рассмотрим здесь алгоритм расчета этих радиусов-векторов.

Работа данного алгоритма начинается с расчета координат атомов в заданной декартовой системе координат. Программа присваивает первому атому координаты (0, 0, 0). Затем, пользуясь информацией, заключенной в массиве MB, программа из всей совокупности колебательных координат последовательно отбирает координаты растяжения связей. Из всех координат растяжения связей программа, пользуясь вспомогательным массивом IA, отбирает такие, у которых один из атомов связи (например, атом K1) уже получил определенное значение координат, а второму атому координаты

еще не присвоены $IA(K2) = 0$. Радиус-вектор $r_a(k_2)$ атома рассчитывается по формуле

$$\underline{r}_a(k_2) = \underline{r}_a(k_1) + \underline{e}_1, 09/\sigma.$$

Этот факт отмечается в массиве IA: $IA(K2) = 1$.

Направляющий вектор связи \underline{e} программа выбирает из матрицы \underline{B} . Описанная процедура повторяется, пока всем N_a атомам не будут присвоены декартовы координаты.

Здесь удобно проверить связность модели молекулы. Если за N_a повторений цикла не всем атомам будут присвоены значения декартовых координат, это означает, что в структуре молекулы есть атом, не связанный с другими атомами координатой растяжения связи. В таком случае программа выдает соответствующее сообщение и прекращает работу. Это проверка особенно важна при фрагментарном расчете молекул. Затем программа находит радиус-вектор центра масс молекулы

$$\underline{r}_c = \frac{\sum_{i=1}^{N_a} \underline{r}_a(i) m_i}{\sum_{i=1}^{N_a} m_i}$$

и переносит начало координат в центр масс

$$\underline{r}'_a(i) = \underline{r}_a(i) - \underline{r}_c.$$

Такой перенос удобен для поиска элементов симметрии, поскольку при любых операциях симметрии любой точечной группы центр масс молекулы не меняется.

Далее для каждой естественной колебательной координаты программа przygotowывает радиус-вектор \underline{r}_q , который необходим для поиска эквивалентных координат при автоматическом формировании матрицы коэффициентов симметрии. Программа находит \underline{r}_q как центр масс группы атомов, входящих в описание данной колебательной координаты, прибавляя к нему для угловых координат определенную долю векторного элемента при центральной атоме из матрицы \underline{B} . Для неплоской координаты прибавляется сумма векторных элементов, стоящих в матрице \underline{B} при центральных атомах обеих плоскостей данной координаты. Такой сдвиг центра масс атомной группировки позволяет учесть свойства симметрии движений атомов в координатах изменения углов на линейных участках и в неплоских координатах.

§7.3. АВТОМАТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦ СИЛОВЫХ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Современное состояние теории колебательных спектров молекул предопределяет необходимость вводить в машину большое число эмпирических параметров – силовых постоянных, дипольных моментов, поляризуемостей связей и их производных по естественным колебательным координатам. Дело несколько облегчается тем, что параметры взаимодействия далеко расположенных друг от друга естественных колебательных координат обычно полагают равными нулю, од-

нако необходимо представить себе и сообщить машине расположение как ненулевых, так и нулевых элементов в соответствующих матрицах. В то же время известно, что количество отличных друг от друга параметров значительно меньше полного числа элементов в упомянутых матрицах. Это связано с тем, что крупные органические молекулы, как правило, содержат группы физически эквивалентных связей. Следовательно, вся совокупность естественных колебательных координат такой молекулы может быть представлена несколькими группами эквивалентных координат растяжения связей, угловых и неплоских координат. Отсюда возникает задача разработать алгоритм автоматического распознавания физически эквивалентных естественных колебательных координат на основании информации о геометрии молекулы. При наличии такого алгоритма можно иметь возможность вводить в машину лишь характерные для каждой группы координат параметры, возложив на машину поиск и заполнение всех нужных клеток в матрицах силовых и электрооптических параметров. Желательно, чтобы форма записи при вводе характерных параметров была близка к той форме, в которой эти параметры приводятся в литературе.

Отметим сразу же, что для решения данной задачи нельзя воспользоваться информацией, содержащейся в матрице кинематических коэффициентов, так как все кинематические коэффициенты взаимодействия координат, не имеющих общего атома, равны нулю. В то же время в системах, содержащих сопряженные связи, наблюдаются заметные силовые взаимодействия через связь и даже через две связи. Кроме того, кинематические коэффициенты зависят от масс атомов и меняются при изотопных замещениях, в то время как силовые постоянные и электрооптические параметры независимы от изотопного состава молекулы.

Таким образом, поиск эквивалентных координат или поиск эквивалентных пар взаимодействующих координат должен быть основан на геометрической информации, которая содержится в матрице \underline{V} перехода от декартовых к естественным колебательным координатам и в строке s длин связей.

Мы предлагаем следующий алгоритм формирования матриц силовых и электрооптических параметров [24]. После того как в машине сформирована матрица \underline{V} молекулы, машина приступает к анализу этой матрицы и к созданию двух вспомогательных информационных массивов. Первый массив содержит векторы \underline{F} , построенные по следующим правилам: для координаты растяжения связи с номером i $\underline{F} = s_i \underline{e}_i$, где \underline{e}_i - направляющий вектор данной связи. Для координаты изменения угла на линейном или нелинейном участке молекулы берется готовый векторный элемент \underline{F} матрицы \underline{V} , соответствующий угловому атому данной координаты. Для неплоской координаты берется сумма элементов матрицы \underline{V} , соответствующих угловым атомам двух плоскостей, входящих в данную неплоскую координату. Напомним, что в координате типа выхода связи из плоскости связь считается выродившейся плоскостью. Массив векторов \underline{F} характеризует взаимную пространственную ориентацию естест-

венных колебательных координат, а также отражает взаиморасположение атомов, которые входят в каждую из колебательных координат, поскольку каждый вектор \underline{F} выражен через направляющие векторы связей и через длины этих связей.

Второй вспомогательный массив содержит радиусы-векторы \underline{R}_u центров группировок атомов, входящих в каждую колебательную координату. При расчете векторов \underline{R}_u массы всех атомов условно полагаем равными единице, так как нам нужна геометрическая характеристика колебательной координаты, не зависящая от изотопного состава координаты и молекулы в целом. Массив векторов \underline{R}_u характеризует взаимное пространственное расположение групп атомов, входящих во все колебательные координаты.

Формирование указанных вспомогательных массивов является для машины легкой операцией и не занимает лишнего времени, поскольку для автоматического учета симметрии молекулы необходим массив радиусов-векторов \underline{R}_q центров масс естественных колебательных координат, так что векторы \underline{R}_q и \underline{R}_u формируются одновременно. В указанных массивах содержится информация, достаточная для поиска физически эквивалентных координат и пар взаимодействующих координат. Для ускорения поиска будем дополнительно пользоваться информацией о числе атомов, входящих в группировку данной естественной колебательной координаты. Эти сведения хранятся в матрице \underline{V} молекулы.

Для формирования матрицы U силовых постоянных в виде верхнего треугольника машина вначале заполняет эту матрицу нулями, а затем вводит подготовленную информацию о характерных элементах матрицы U . Для каждого такого элемента вводятся номер строки i , номер столбца j и значение элемента u_{ij} (у диагонального элемента $i = j$). По заданным номерам i и j машина формирует числа $F_{ij} = |\underline{F}_i \underline{F}_j|$ и $R_{ij} = (\underline{R}_{ui} - \underline{R}_{uj})^2$, а также подсчитывает сумму числа атомов k_{ij} , входящих в координаты i и j . Затем машина просматривает все сочетания номеров естественных координат m и n ($n \geq m$) и для тех m и n , для которых $k_{mn} = k_{ij}$, подсчитывает числа $F_{mn} = |\underline{F}_m \underline{F}_n|$ и $R_{mn} = (\underline{R}_{um} - \underline{R}_{un})^2$. Если с точностью 0,002 выполняются условия $F_{ij} = F_{mn}$ и $R_{ij} = R_{mn}$, машина вносит в матрицу U значение элемента $u_{mn} = u_{ij}$. Таким образом, будут найдены одна

или несколько клеток матрицы U , соответствующих физически эквивалентным парам естественных колебательных координат. Эквивалентными считаются такие пары взаимодействующих колебательных координат, у которых одинаковы расстояния между центрами их атомных группировок и которые одинаково ориентированы друг относительно друга в пространстве. Для диагональных элементов проверка $R_{ij} = R_{mn}$ не выполняется.

Поскольку метод поиска эквивалентных координат основан на числовых геометрических представлениях, необходимо обращать внимание на выбор длин связей и углов для модели молекулы. Особенно вни-

мательно надо выбирать длины связей, так как данный алгоритм отличает связь от связи только по ее длине. Если нужно приписать различные значения силовым постоянным растяжения связей СН в группировках CH_2 и CH_3 , то необходимо указать различные длины связей СН в этих группировках (минимальная разница $5 \cdot 10^{-4}$ нм). Впрочем, здесь не должно возникнуть путаницы, так как замечена четкая корреляция между длинами связей и их силовыми постоянными.

Если возникает необходимость выделить какую-либо координату из группы эквивалентных и приписать ей особое значение силовой постоянной, несмотря на геометрическую неотличимость данной координаты от остальных, можно воспользоваться групповым методом ввода силовых постоянных. Закончив формирование матрицы U по характерным элементам, машина введет числа i, j , количество вводимых подряд элементов U , начиная с клетки i, j , и значения этих элементов. Этот метод ввода позволяет затереть несколько ранее сформированных элементов матрицы U , не транслируя вновь вводимые элементы по всем геометрическим эквивалентным взаимодействиям координат.

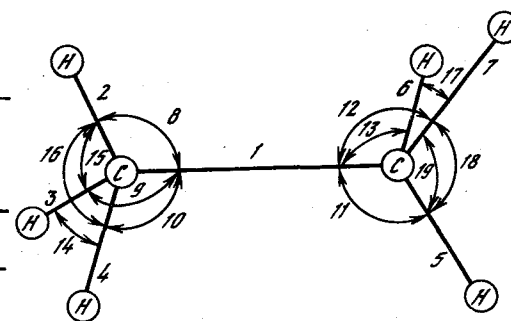
Формирование матрицы производных от дипольных моментов связей по естественным колебательным координатам $\partial\mu/\partial q$ происходит аналогичным образом со следующими отличиями. Поскольку матрица $\partial\mu/\partial q$ прямоугольная, поиск физически эквивалентных пар координат ведется перебором всех сочетаний номеров m и n строк и столбцов матрицы, причем для каждого номера m , который меняется от 1 до числа связей, просматривается вся совокупность номеров n от 1 до числа колебательных координат. Проверка взаимной ориентации и взаиморасположения координат выполняется, если $k_j = k_n$. Кроме того, при подготовке характерных элементов для ввода в машину необходимо иметь в виду, что элементы $(\partial\mu/\partial q)_{ij}$ и $(\partial\mu/\partial q)_{ji}$ могут оказаться неодинаковыми, если связи i и j неэквивалентны. В этом случае в машину надо вводить оба характерных элемента. Если же номера i и j относятся к физически эквивалентным связям, то достаточно ввести один из этих элементов.

Таблица 1

Силовые и электрооптические параметры этана

i	j	u_{ij}	$\partial\mu_i/\partial q_j$	i	j	u_{ij}	$\partial\mu_i/\partial q_j$
1	1	6,95	-	8	8	0,977	-
1	2	0,05	-	8	9	-0,05	-
1	8	0,42	-	8	11	0,12	-
2	2	8,02	0,74	8	13	-0,02	-
2	3	0,05	0,31	8	16	-0,05	-
2	8	0,35	0,06	14	14	0,726	-
2	15	0,35	0,28	14	15	-0,05	-

Рис. 13. Система колебательных координат молекулы этана



Данный алгоритм применяется и для формирования матрицы производных от тензоров поляризуемостей связей по естественным колебательным координатам при расчете интенсивностей в спектрах КР. Описанный алгоритм дает значительную экономию сил при подготовке исходных данных. Например, для формирования матрицы силовых постоянных этана (190 элементов) достаточно было ввести в машину 14 характерных элементов, а для формирования матрицы $\partial\mu/\partial q$ - 4 характерных элемента. На рис. 13 показана система естественных колебательных координат этана. Исходные данные для формирования матрицы силовых постоянных U и $\partial\mu/\partial q$ имеют вид, показанный в табл. 1.

После того, как матрица U сформирована, машина проверяет, все ли ее диагональные элементы заполнены положительными числами. К сожалению, более строгая проверка на положительную определенность матрицы U не может быть выполнена до ее диагонализации.

Матрица U хранится в машине в виде одномерного массива, куда записан ее верхний треугольник. Матрица $\partial\mu/\partial q$ записывается в виде трех массивов, как это принято для всех редких матриц в данной работе.

Описанный здесь алгоритм можно применять не только для формирования матриц эмпирических параметров, но и для внесения поправок в ранее сформированные матрицы. Этим удобно пользоваться, например, при просчете частот с несколькими пробными вариантами нулевого приближения силового поля.

Теперь, когда мы рассмотрели алгоритмы формирования матриц U , $\partial\mu/\partial q$ и $\partial a/\partial q$, уместно поставить вопрос о точности задания и вычисления геометрических параметров молекулы. Оценка зависимости собственных чисел матрицы D от геометрических и силовых параметров и опыт проведения расчетов показывают, что основная составляющая погрешности расчетных частот и форм колебаний молекулы определяется погрешностями элементов матрицы U . Кажется бы, что при этом мы можем не особенно заботиться о точности воспроизведения геометрии молекулы в машине. Однако это не так. Анализ приведенных выше алгоритмов формирования матриц U и $\partial\mu/\partial q$ и опыт работы с алгоритмами, описанными в следующих главах, показывают, что геометрия молекулы должна быть воспроизведена в машине с весьма высокой точностью. Конечно, эта точность не имеет физического смысла, поскольку не служит обеспечению точности расчета частот. Она имеет чисто геометрический

смысл, поскольку почти все эти алгоритмы воспринимают физическую информацию о молекуле через геометрические образы.

Вернемся к рис. 13 и к процессу формирования матрицы U эта-на. Для того чтобы можно было воспользоваться алгоритмом формирования матрицы U путем задания характерных элементов, необходимо, чтобы все связи CH были совершенно одинаковой длины, чтобы все углы HCH и HCC были одинаковы. В противоположном случае программа не сможет правильно расставить все элементы матрицы U . В то же время безразлично, какое конкретно значение приняла в расчете длина связи CH . Если вспомнить, что направляющие векторы различных связей молекулы могут формироваться различными расчетными способами, станет ясно, что к точности расчета векторов надо предъявить повышенные требования. Только при расчете векторов e с избыточной точностью можно надеяться, что при переходе от одного вектора к другому программа формирования матрицы E не даст ощутимого накопления погрешности расчета.

Особенно сложно воспроизвести в машине геометрию циклических молекул с низкой симметрией. При высокой симметрии особых проблем не возникает. Например, в молекуле бензола все углы CCC составляют 120° , а s_{CC} может принять любые значения в пределах точности эксперимента. Но представим себе, что нужно рассчитать цикл с гетероатомом. В таком цикле ни связи, ни углы не могут быть все одинаковыми. Если мы зададим связи и углы с той точностью, которую обеспечивает эксперимент по электронной или рентгеновской дифракции, цикл в машине скорее всего окажется незамкнутым, а в силу особенностей алгоритма вычисления декартовых координат атомов радиусы-векторы r_a , r_q и r_u физически эквивалентных элементов цикла могут получиться неодинаковыми, что не позволит правильно сформировать матрицу U и правильно учесть симметрию. Незамкнутость цикла приведет к тому, что при расчете частот и форм колебаний машина не обнаружит зависимости между колебательными координатами цикла и даст картину колебаний длинной свернутой цепочки, а не цикла. В следующем параграфе будет указан способ как обойти эту трудность.

§ 7.4. ДОПОЛНЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ НОВЫМИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ КООРДИНАТАМИ

Мы уже обращали внимание на то, что выбор системы естественных колебательных координат для сложной молекулы не является формальной операцией, и нередки случаи, когда исследователь уже в ходе работы над моделью, проанализировав результаты расчета, выясняет, что выбранная им система колебательных координат должна быть дополнена новыми координатами. Пусть, например, требуется проанализировать колебания длинной цепочечной модели типа нормальных алканов в области высоких и средних частот. Здесь можно высказать предположение, что все торсионные колебания должны лежать в низкочастотной области спектра и хорошо отделяться от

анализируемых колебаний. В этом случае не нужно вводить неплоские колебательные координаты, что резко упрощает процесс формирования колебательного уравнения. Однако может оказаться, что такая модель плохо воспроизводит наблюдаемые в спектре средние частоты при любой разумной модели силового поля. Можно заподозрить, что такой трудно устранимый сдвиг расчетных частот обусловлен неучтенным кинематическим взаимодействием плоских колебаний с отброшенными торсионными колебаниями. Для проверки этого предположения необходимо перейти к уточненной модели, включающей явное описание торсионных колебаний.

Можно привести и другие примеры, связанные с необходимостью ввода дополнительных колебательных координат после того, как модель молекулы уже прошла стадию предварительного расчета. Было бы весьма досадно, если бы во всех этих случаях требовалось заново повторять трудоемкий процесс составления исходных данных для уточненной модели и заново вводить эти данные в машину, уничтожая за ненадобностью уже имеющееся в машине колебательное уравнение. Напршивается идея воспользоваться готовым колебательным уравнением и всей хранящейся в машине информацией о структуре молекулы с тем, чтобы по минимальной дополнительной информации программным путем достроить уравнение новыми колебательными координатами.

Возможен следующий алгоритм достройки. В машину вводится информация о том, сколько новых координат типа q , a , u и χ требуется достроить. Затем вводится инструкция машине по достройке новых колебательных координат. Инструкция имеет такой же вид, как описанная ранее инструкция формирования матрицы V . Единственное отличие заключается в том, что в описании угловых и неплоских координат вместо номеров связей указываются номера соответствующих координат растяжения связей. Машина по этой инструкции формирует новые строки матрицы V и записывает их вслед за уже имеющимися. В соответствии с этим все новые естественные колебательные координаты приобретают номера в порядке их ввода от $n+1$ и далее (n — порядок исходного уравнения).

Координата растяжения связи строится при этом следующим образом. Программа извлекает из инструкции номера атомов k и p , считая, что направляющий вектор новой связи должен быть направлен от атома k к атому p . Радиусы-векторы этих атомов были рассчитаны ранее при формировании достраиваемого колебательного уравнения. Программа находит длину вновь образуемой связи

$$s = \text{mod}(r_p - r_k),$$

направляющий вектор этой связи

$$e = (r_p - r_k)/s$$

и дополняет матрицы E , V и строку s , как это было описано в § 7.1 и 7.2.

Координаты типов a , u и χ достраиваются по описанным в § 7.2 алгоритмам. Для того чтобы эти алгоритмы могли нормально рабо-

тать, программа выполняет некоторую подготовительную работу. Напомним, что алгоритмы формирования координат типа α , γ и X обращаются к инструкции формирования координат q , чтобы по номеру связи найти номера соответствующих атомов. При достройке колебательных координат вводится лишь инструкция по формированию дополнительных координат q . Программа расшифровывает информацию, хранящуюся в условной записи матрицы B , и строит в машине образ инструкции формирования всех координат q , как старых, так и новых. В дальнейшем при формировании новых координат типа α , γ и X программа обращается к этому образу за информацией о номерах атомов. Кроме того, программа самостоятельно строит векторы, перпендикулярные линейным участкам молекулы, для формирования координат излома этих участков γ . Такой вектор строится как векторное произведение направляющего вектора связи, номер которой задан в инструкции по достройке, и направляющего вектора связи, лежащей на линейном участке.

Закончив формирование матрицы B , программа заново формирует матрицу T_p , которая теперь имеет другой порядок. Пересчет всех элементов матрицы T_p , как старых, так и новых, является быстрой операцией, поэтому не имеет смысла сохранять старую субматрицу T_p , относящуюся к старым координатам. Кроме того, пересчет всех элементов дает возможность при достройке уравнения новыми координатами заменить некоторые из масс атомов, чтобы исследовать изотопные модификации соединений.

Последней операцией является расширение матриц U и $d\mu/dq$. Эта операция выполняется очень просто. Поскольку нумерация всех старых колебательных координат остается неизменной, старые субматрицы U и $d\mu/dq$ сохраняются, а новые клетки этих матриц заполняются нулями. Естественно, такими матрицами нельзя пользоваться в расчетах, поэтому они должны быть заполнены нужными элементами с помощью соответствующих программ, работающих в режиме внесения поправок.

Описанный способ достройки колебательного уравнения занимает промежуточное положение между универсальными и специализированными алгоритмами ввода информации о структуре молекулы. С одной стороны, этим способом можно вводить описание любых колебательных движений молекулы, а с другой стороны, этот способ требует минимальной входной информации, поскольку он опирается на уже имеющуюся в машине полную информацию о структуре молекулы.

Путем достройки колебательного уравнения можно обойти трудности, возникающие при расчете циклических молекул с низкой симметрией, о которых говорилось в предыдущем параграфе. Действительно, теперь решение задачи о такой молекуле можно разбить на два этапа. На первом этапе создается колебательное уравнение модели, содержащей все атомы, но не все координаты растяжения связей. Пусть временно не введены связи, замыкающие циклы, а с ними и все прочие координаты, которые должны были бы содержать эти связи. Это, однако, не помешает сформировать колебательное

уравнение и рассчитать координаты всех атомов, поскольку структура модели является связной. Не подвергая такое промежуточное уравнение диагонализации, на втором этапе можно ввести координаты растяжения связей, замыкающих циклы, а также все остальные координаты, содержащие вновь введенные связи.

ГЛАВА 8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ В РАСЧЕТАХ

§ 8.1. ПРИВЕДЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ К БЛОЧНОМУ ВИДУ

Если молекула обладает симметрией, то ее колебательное уравнение может быть существенно упрощено путем перехода от естественных колебательных координат q к координатам симметрии q^S . Этот переход совершается с помощью линейного преобразования

$$\|q^S\| = C\|q\|, \quad (8.1)$$

где матрица C является ортогональной и называется матрицей коэффициентов симметрии. Элементы матрицы C определяются симметрией молекулы и зависят от выбранной системы естественных колебательных координат.

В координатах симметрии матрицы кинетической и потенциальной энергии выражаются следующим образом:

$$T^S = CT\bar{C}, \quad U^S = CU\bar{C}. \quad (8.2)$$

Если строки матрицы C собраны в группы (блоки) по признаку принадлежности координат симметрии каждой группы к одному типу симметрии, матрицы T^S и U^S приобретают блочный вид. Это связано с тем, что в выражении для кинетической (потенциальной) энергии слагаемые, относящиеся к произведениям координат различного типа симметрии, должны быть равны нулю. Поэтому все коэффициенты взаимодействий координат симметрии, относящиеся к различным блокам симметрии, должны быть нулевыми. Это значительно облегчает в дальнейшем решение колебательного уравнения, поскольку нормальные колебания различных блоков симметрии независимы и блоки симметрии можно независимо друг от друга подвергать диагонализации. Таким образом, общая задача диагонализации матриц T и U разбивается на ряд независимых задач диагонализации блоков матриц T^S и U^S . Каждый из блоков имеет меньший порядок, чем порядок всего колебательного уравнения, поэтому диагонализация уравнения проходит значительно быстрее.

Матрица C крупной молекулы является редкой матрицей, поэтому в машине эту матрицу удобно хранить в условной форме записи. Хранятся следующие единицы информации: NBL - число блоков симметрии; строка $\{n^S\}$ порядков блоков симметрии; NC - число строк матрицы C (допускается $NC < n$, где n - порядок матриц T и U); массив MC , содержащий сведения о количестве ненулевых элементов

в каждой строке матрицы C ; массив KC , содержащий записанные подряд по всем NC строкам номера тех столбцов, в которых стоят ненулевые элементы матрицы C ; массив C , содержащий выписанные подряд по всем строкам ненулевые элементы матрицы C .

Условие $NC < n$ выполняется тогда, когда в дальнейшем расчете предполагается использовать не все блоки матрицы C . Например, при наличии дважды и трижды вырожденных колебаний, можно отбросить некоторые блоки матрицы C и исключить из дальнейшего расчета повторяющиеся частоты, что ускоряет расчет.

Условную форму записи матрицы C в машине можно получить двумя способами. Первый способ предполагает формирование матрицы C исследователем с помощью аппарата теории групп или с помощью метода векторов симметрии [8] и последующий ввод матрицы в машину сразу в условной форме, описанной выше. Этот способ позволяет учесть любую симметрию молекулы, но очень трудоемок и неудобен для исследователя. Процесс записи и ввода матрицы C при ручном формировании несколько облегчается тем, что элементы матрицы не обязательно вводить в нормированном виде. Мы вводим ненулевые элементы матрицы C в виде условных целых чисел, которые естественно появляются в методе векторов симметрии. Машина сама нормирует элементы матрицы C так, чтобы в любой i -й строке выполнялось условие

$$\sum_{j=1}^n c_{ij}^2 = 1.$$

Поскольку при ручном формировании матрицы C трудно избежать логических и технических ошибок, мы предусматриваем обязательную проверку матрицы C на ортогональность:

$$CC^T = I.$$

Второй способ формирования матрицы C предполагает автоматический учет симметрии на основе информации, содержащейся в уже сформированном колебательном уравнении в естественных колебательных координатах. Алгоритмы, реализующие автоматическое построение матрицы C , будут описаны в следующих параграфах.

После того, как матрица C сформирована, выполняются преобразования (8.2). Алгоритмы построены так, что рассчитывается только верхний треугольник симметричной матрицы $T^S (U^S)$, причем операция умножения трех матриц рассматривается как единая матричная операция, не требующая записи промежуточных матричных произведений. Алгоритм такого умножения учитывает, что матрица $T(U)$ хранится в машине в виде верхнего треугольника. Рассмотрим подробно работу этого алгоритма.

Зададимся целью рассчитать элемент t_{ij}^S матрицы $T^S (j \geq i)$. Если перейти от матричной записи операции (8.2) к обычной, то этот элемент запишется в виде

$$t_{ij}^S = \sum_{k,p} c_{ik} t_{kp} c_{jp}. \quad (8.3)$$

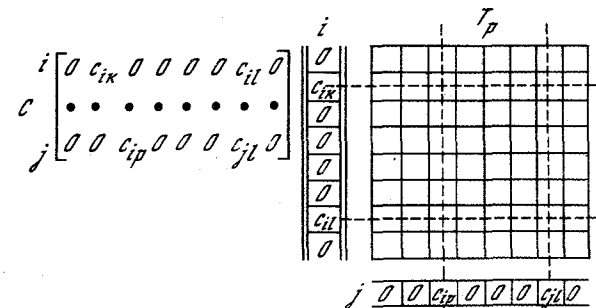


Рис. 14. К алгоритму вычисления элементов матрицы T^S

Схематически процесс получения суммы (8.3) можно представить себе следующим образом. Нужно взять i -ю строку матрицы C и превратить ее в столбец, а также взять j -ю строку матрицы C , которая является j -м столбцом матрицы C . Затем нужно умножить строки матрицы T на элементы столбца $\{c\}_i$ и умножить столбцы полученной матрицы на элементы строки $\{c\}_j$ (рис. 14). Сумма всех полученных произведений типа $c_{ik} t_{kp} c_{jp}$ и дает элемент t_{ij}^S . Так как строки матрицы C для большой молекулы содержат относительно немного ненулевых элементов, данный рецепт умножения трех матриц предполагает суммирование небольшого числа произведений (на рис. 14 они показаны пересечениями штриховых линий).

Поскольку матрица C заложена в машине в условном виде, описанный процесс формирования элементов матрицы T^S удобно вести в порядке просмотра строк матрицы C . Для каждой i -й строки матрицы C последовательно просматриваются строки с номерами от i до NC и рассчитываются начиная с диагонального все элементы t_{ij}^S матрицы T^S . Матрица T^S имеет блочную структуру, т.е. ненулевые элементы могут находиться только в диагональных субматрицах порядков n^S , а остальные элементы равны нулю. Пользуясь информацией, содержащейся в строке $\{n^S\}$, программа определяет, попадает ли рассчитанный элемент t_{ij}^S в диагональный блок матрицы T^S . Такой элемент программа вписывает на свое место в верхнем треугольнике очередного блока матрицы T^S . Если же индексы ij выходят за пределы диагонального блока, программа проверяет, получился ли данный элемент t_{ij}^S близким к нулю с заданной точностью.

С вычислительной точки зрения расчет всех элементов матрицы T^S , как ненулевых, так и заведомо нулевых, является неоправданным. Можно было бы значительно быстрее рассчитать только те элементы, которые принадлежат диагональным блокам матрицы T^S , и не тратить времени на расчет заведомо нулевых элементов, которых обычно в полной матрице T^S большинство. Однако такая непроизводительная на первый взгляд трата времени полностью оправдывается тем, что преобразование (8.2) позволяет заодно осуществ-

вить жесткую логическую проверку правильности формирования всего колебательного уравнения молекулы, обладающей симметрией. Особенно эффективно срабатывает эта проверка во время получения матрицы U^S , поскольку при формировании матрицы U допускается наибольшее число ошибок. Неравенство нулю элементов недиагональных блоков матриц U^S и позволяет идентифицировать эти ошибки. Зная индексы ij элемента, получившегося ненулевым, автор расчета может легко выявить причину возникновения ошибки, выполнив вручную расчет этого элемента по схеме на рис. 14.

§ 8.2. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УЧЕТА СИММЕТРИИ В ЗАДАЧАХ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ

Особую сложность представляет такой необходимый компонент списываемого комплекса программ, как автоматическое построение матрицы преобразования симметрии колебательного гамильтониана. Был предпринят ряд попыток решить эту задачу, однако имеющийся в этом направлении опыт до сих пор нельзя было признать удовлетворительным. Так, в работах [25, 26] предложено исследовать симметрию молекул по симметрии полученного колебательного [25] и электронного [26] гамильтониана, используя тот факт, что преобразование матрицы кинематических коэффициентов (матрицы интегралов перекрывания в электронном уравнении) к диагональному виду является преобразованием симметрии. Большой интерес с нашей точки зрения представляют работы, в которых непосредственно анализируются групповые свойства симметрии системы атомов, образующих молекулу [27-29]. В работах [28, 29] симметрия гамильтониана исследуется с использованием свойств симметрии матрицы тензора инерции молекулы. Тем не менее задачу нельзя считать до конца решенной. В [28] остается открытым вопрос построения преобразования симметрии гамильтониана. К тому же в ней вообще не рассматриваются молекулы высшей симметрии. В этих работах [28, 29] остаются неясными вопросы ориентации и отнесения вырожденных орбиталей и координат симметрии.

В работах [30, 31] используются, как и в [28, 29], достаточно очевидные свойства симметрии матрицы тензора инерции. Но при этом однозначно решается вопрос о выборе вырожденных координат симметрии и их отнесении к соответствующим компонентам неприводимого представления (так называемая "ориентация" [8] вырожденных координат). Алгоритм, описанный в [30, 31], оказался чрезвычайно удачным, и мы его полностью включили в комплекс программ.

Рассмотрим подробно процедуру симметризации колебательных координат, приведенную в работе [30]. Исходными данными для программы являются декартовы координаты и массы атомов, а также описание набора естественных колебательных координат. Начало системы координат переводится в центр масс молекулы (все имеющиеся элементы симметрии проходят через центр масс), рассчиты-

вается и диагонализуется матрица тензора инерции. Анализ собственных значений этой матрицы позволяет выделить три типа молекул - асимметричных, симметричных и сферических волчков.

В случае молекулы - асимметричного волчка (низшая симметрия) оси системы координат поворачиваются до совпадения их с главными осями тензора инерции. В группах низшей симметрии возможны семь операций симметрии ($C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}, i$), наличие которых проверяется последовательно. Совокупность найденных операций определяет группу симметрии молекулы, при этом попутно устанавливается факт эквивалентности атомов и строятся таблицы взаимных переходов атомов для генераторов группы (необходимое условие эквивалентности атомов в группах низшей симметрии: $|x_i| = |x_j|, |y_i| = |y_j|, |z_i| = |z_j|, m_i = m_j$).

Для молекул типа симметричного волчка ось z декартовой системы координат поворачивается до совпадения с осью волчка и производится поиск элементов C_n и S_{2n}^1 . Строятся таблицы переходов атомов (необходимые условия эквивалентности имеют вид: $x_i^2 + y_i^2 = x_j^2 + y_j^2, |z_i| = |z_j|, m_i = m_j$). Проверяется наличие следующих элементов симметрии: $C_2, \sigma_v, \sigma_h, i$. Ось X системы координат ориентируется либо по оси C_2 , либо в плоскости σ_v , либо по некоторой связи, если указанные элементы отсутствуют. По набору найденных генераторов определяется группа симметрии молекулы.

Для молекул высшей симметрии (сферические волчки) находятся серии эквивалентных атомов из условия: $x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 = x_j^2 + y_j^2 + z_j^2, m_i = m_j$. Выбирается серия, содержащая минимальное число эквивалентных атомов (но не менее четырех). На этой серии ищется положение двух несовпадающих элементов симметрии C_3 . Если угол между осями C_3 отличен от тетраэдрического, это является сигналом, что имеется икосаэдрическая симметрия. В этом случае учитывается симметрия подгруппы тетраэдра, поскольку для икосаэдрической группы не найден способ ориентации вырожденных координат симметрии². Система координат для кубических групп поворачивается таким образом, чтобы оси проходили через центры граней куба с вершинами, лежащими на осях C_3 . Проверяется наличие элемента C_{2d} (биссек-

¹ В случае отсутствия этих элементов (случайное вырождение собственных значений матрицы тензора инерции) предусмотрен возврат в подпрограмму анализа низшей симметрии.

² Если осей C_3 не найдено, то это говорит о случайном вырождении собственных значений матрицы тензора инерции молекулы. Для определения группы симметрии в этом случае изменяются массы атомов, входящих в одну из серий эквивалентных атомов, и последовательность операций повторяется, начиная с диагонализации матрицы тензора инерции.

риса угла между осями x, y) - это позволяет различить группы типа T и O . При отсутствии операции C_{2d} следует искать элемент σ_d , который различает группы T и T_d ; если этого элемента нет, то, как и в группах типа O , проверяется наличие инверсии, что позволяет выделить группы T_h и O_h . Для найденных генераторов группы, как и в предыдущих случаях, строятся таблицы переходов атомов.

Программу поиска группы симметрии молекулы завершает процедура построения таблицы переходов естественных колебательных координат друг в друга при действии на них генераторов группы.

Далее управление передается подпрограмме определения преобразования симметрии, в которой используется обычный теоретико-групповой аппарат. Для молекул низшей симметрии эта задача тривально решается путем построения линейных комбинаций эквивалентных координат симметричных и антисимметричных по отношению к действию на них генераторов группы.

В случае молекул средней симметрии за основу при построении координат симметрии выбирается подгруппа $C_n(S_{2n})$. Расчет коэффициентов симметрии для данной циклической группы легко автоматизируется. Используются матричные выражения

$$Q_i = \begin{cases} 1; & \cos \frac{2\pi k}{n}; & \cos \frac{2\pi k}{n} \cdot 2; \dots & \cos \frac{2\pi k}{n} (n-1) \\ & & & (i = 2k + 1) \\ 0; & \sin \frac{2\pi k}{n}; & \sin \frac{2\pi k}{n} \cdot 2; \dots & \sin \frac{2\pi k}{n} (n-1), \\ & & & (i = 2k + 2) \end{cases} \quad (8.4)$$

аналогичные приведенным в [8]. Здесь k пробегает ряд значений $0, 1, 2, \dots, [n/2]$; $[x]$ - целая часть числа x . Причем нулевые векторы из (8.4) исключались. При наличии дополнительно генераторов второго порядка для получения результирующих коэффициентов применяется процедура, аналогичная случаю низшей симметрии.

Выделение координат симметрии в группы, соответствующие различным неприводимым представлениям, производится в результате анализа действия совокупности генераторов группы симметрии на каждую координату, при этом важное значение имеет правильная ориентация вырожденных координат. При наличии в группе генераторов C_2, σ_v ориентация достигается автоматически из следующих соображений, которые рассмотрим на примере E_u колебаний молекулы типа XY_6 симметрии D_{3d} (тригонально искаженный октаэдр, рис.15). Вначале рассчитываются координаты симметрии для первого набора эквивалентных колебательных координат:

$$\begin{aligned} Q(E_u I) &= 2q_1 - q_2 - q_3 - 2q_4 + q_5 + q_6, \\ Q(E_u II) &= q_2 - q_3 - q_5 + q_6. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Вектор симметрии $E_u I$ направлен вдоль оси x , а $E_u II$ - вдоль Y . Плоскость σ_v , в которой лежит вектор $E_u I$, выбирается в ка-

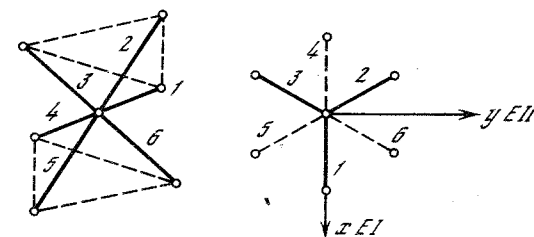


Рис. 15. К определению координат симметрии тригонально искаженного октаэдра

честве "ориентирующей" для всех последующих координат. Сначала строится несоориентированная координата

$$Q(E_u) = 2y_{1,6} - y_{3,5} - y_{4,2} - 2y_{3,4} + y_{5,1} + y_{6,2}. \quad (8.6)$$

Выбор ее определяется тем, какая из колебательных координат в данном наборе указана первой. Вычисляется координата, сопряженная (8.6) относительно генератора группы σ_v :

$$Q'(E_u) = \sigma_v Q = 2y_{1,5} - y_{2,6} - y_{3,4} - 2y_{4,2} + y_{1,6} + y_{3,5}. \quad (8.7)$$

Сумма - разность координат (8.6) и (8.7), как нетрудно убедиться, дает координаты, сориентированные с набором (8.5)

$$\begin{aligned} Q + Q' &= 3y_{1,6} - 3y_{4,2} - 3y_{3,4} + 3y_{5,1} = Q(E_u I), \\ Q - Q' &= y_{1,6} - 2y_{3,5} + y_{4,2} - y_{3,4} - y_{5,1} + 2y_{6,2} = Q(E_u II). \end{aligned}$$

При отнесении координат симметрии к неприводимому представлению необходимо иметь в виду следующее обстоятельство: в то время как невырожденные координаты симметричны или антисимметричны по отношению ко всем операциям типа C_2 и σ_v , вырожденные координаты обладают таким свойством только относительно одной из операций - так называемой ориентирующей, и о принадлежности координаты к той или иной компоненте вырожденного представления можно судить по ее симметрии относительно данного преобразования.

Для молекул высшей симметрии за основу при построении координат симметрии выбирается подгруппа T кубических групп, в которой производится ориентация трижды вырожденных координат с помощью двух элементов C_2 аналогично случаю групп средней симметрии. Необходимо отметить, что при отсутствии генераторов C_{2d}, σ_d в молекулах высшей симметрии и C_2, σ_v - в молекулах средней симметрии (группы T, T_h, C_n, C_{nh}, S_n) этот метод недостаточен

для ориентации дважды вырожденных координат, и единственным способом ориентации остается прямой доворот на неправильный угол, что приводит к неудобным выражениям для коэффициентов симметрии.

§ 8.3. УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОСТРОЕНИЯ МАТРИЦЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ СИММЕТРИИ

Описанный в предыдущем разделе алгоритм прекрасно справляется с распознаением и учетом сложной симметрии молекул. Однако далеко не всегда приходится иметь дело со сложными группами симметрии. Чаше всего крупные молекулы обладают простейшей симметрией. При этом нет смысла использовать сложную универсальную программу учета симметрии. Можно обойтись более простым алгоритмом и сократить время работы программы, если заранее известно, что молекула принадлежит к нижней группе симметрии.

Ниже описан предложенный в [32] алгоритм автоматического учета взаимно-ортогональных элементов симметрии второго порядка: плоскостей, осей C_2 и инверсии. Именно эти элементы характерны для молекул с нижней симметрией. Описанная ниже программа находит до трех взаимно-ортогональных элементов симметрии второго порядка, что позволяет сформировать до 8 блоков симметрии.

Поиск взаимно ортогональных элементов симметрии второго порядка осуществляется на основе информации о симметрии расположения в пространстве всех атомов молекулы. Эта информация содержится в массиве COORA декартовых координат атомов. Формирование матрицы S выполняется путем разделения совокупности колебательных координат на группы эквивалентных относительно найденного элемента симметрии пар координат или единичных координат. При этом программа пользуется информацией о симметрии пространственного расположения центров масс групп атомов, входящих в колебательные координаты. Эта информация содержится в массиве COORQ.

Если какая-то из естественных колебательных координат не имеет эквивалентной координаты относительно найденного элемента симметрии и не является единичной относительно этого элемента симметрии (центр масс данной координаты не лежит на элементе симметрии), программа считает, что в задании системы колебательных координат допущена ошибка, и прекращает работу. Отсюда вытекает требование, что симметрия системы колебательных координат должна быть не ниже симметрии расположения атомов молекулы.

Поиск элементов симметрии второго порядка происходит следующим образом. Программа создает вспомогательный массив R , куда помещает квадраты радиусов-векторов всех атомов молекулы. Затем программа поручает подпрограмме поиск максимально возможного количества взаимно-ортогональных плоскостей симметрии (IMAX-3). После работы подпрограммы выясняется, какое количество элементов симметрии IEL найдено.

Если плоскости симметрии не обнаружены вовсе IEL=0, подпрограмме будет поручено искать взаимно-ортогональные оси симметрии второго порядка. Ищется до двух осей (IMAX = 2), поскольку две взаимно-ортогональные оси симметрии определяют наличие третьей, ортогональной им оси, но третья ось не является незави-

симым элементом симметрии и не дает новых разбиений на блоки колебательного уравнения при преобразовании симметрии.

Если обнаружена одна плоскость симметрии, то подпрограмме будет поручен поиск центра симметрии. Действительно, в этом случае наличие оси второго порядка, ортогональной плоскости симметрии предопределяет наличие центра симметрии, но из трех элементов симметрии только два являются независимыми. Поскольку поиск центра симметрии осуществляется проще поиска оси симметрии, в указанной ситуации дается команда искать центр симметрии.

Если обнаружены две взаимно-ортогональные плоскости симметрии, то они автоматически определяют ось симметрии второго порядка, которая не является независимой. В этом случае поиск элементов симметрии заканчивается.

Если окажется, что молекула не имеет плоскостей симметрии и не найдено ни одной оси симметрии второго порядка, подпрограмме будет поручен поиск центра симметрии (IMAX = 1). Если же в присутствии плоскостей симметрии найдена хоть одна ось симметрии второго порядка, молекула не имеет центра симметрии, поэтому поиск элементов симметрии в этом случае оканчивается.

Когда поиск элементов симметрии окончен, программа проверяет, сколько элементов симметрии нашлось. Если IEL=0, программа печатает соответствующее сообщение и прекращает работу. Если IEL>0, то программа печатает список найденных элементов симметрии, после чего управление передается подпрограмме формирования матрицы симметрии.

Подпрограмма поиска заданных элементов симметрии работает следующим образом. Получив от программы задание искать плоскости симметрии (IMAX-3) или оси симметрии второго порядка (IMAX-2), данная подпрограмма обращается к массивам квадратов расстояний атомов от центра масс R и обратных масс атомов EPS для поиска пары атомов, которые могут оказаться эквивалентными относительно какого-либо элемента симметрии второго порядка. Если молекула обладает плоскостью симметрии или осью симметрии второго порядка, то первый по порядку атом молекулы либо имеет напарника с такой же обратной массой и с таким же значением R , либо лежит на элементе симметрии. Поэтому программа строит пробный вектор элемента симметрии \underline{e}_p , если для атома с номером $K=1$ нашелся атом с номером $IQ(K < IQ < NA)$, для которого с точностью 0,01 выполнены условия

$$R(K) = R(IQ), \quad EPS(K) = EPS(IQ).$$

В противоположном случае программа переходит к поиску пары для второго атома ($K=2$). Если и для второго атома не нашелся парный атом, атомы с номерами 1 и 2 могут лежать только на элементе симметрии. В этом случае для построения пробного вектора симметрии используются три точки: первый и второй атомы и центр масс, который должен лежать на элементе симметрии.

Пробный вектор элемента симметрии \underline{e}_p , если найдены парные атомы, строится при поиске плоскости как разность радиусов-векторов парных атомов

$$\underline{e}_p = \underline{r}_a(K) - \underline{r}_a(IQ)$$

и нормируется к единице. Вектор \underline{e}_p в этом случае является нормалью к предполагаемой плоскости симметрии. При поиске оси симметрии вектор \underline{e}_p должен быть направляющим единичным вектором оси, поэтому он подсчитывается по формуле

$$\underline{e}_p = \underline{r}_a(K) + \underline{r}_a(IQ)$$

и нормируется к единице.

Если пробный элемент симметрии проводится через три точки, то в случае поиска плоскости вектор \underline{e}_p строится как нормированное к единице векторное произведение векторов $\underline{r}_a(K)$ и $\underline{r}_a(K-1)$. В случае поиска оси вектор оси строится как нормированная разность

$$\underline{r}_a(K) - \underline{r}_a(K-1),$$

если атомы с номерами K и $K-1$ лежат на одной прямой с центром масс.

При проведении пробного элемента симметрии через три точки этот факт отмечается программой присвоением $I3 = 1$.

Построив направляющий вектор \underline{e}_p , программа проверяет, действительно ли является найденный геометрический образ элементом симметрии. Для этого строится матрица преобразования координат атомов относительно данного элемента симметрии

$$SM = MW,$$

где

$$M = \begin{bmatrix} 2e_{px}^2 - 1 & 2e_{px}e_{py} & 2e_{px}e_{pz} \\ 2e_{py}e_{px} & 2e_{py}^2 - 1 & 2e_{py}e_{pz} \\ 2e_{pz}e_{px} & 2e_{pz}e_{py} & 2e_{pz}^2 - 1 \end{bmatrix}$$

является матрицей поворота вектора \underline{r}_a на 180° вокруг оси с направляющим вектором \underline{e}_p , а $W = I$ для оси симметрии второго порядка. Для плоскости симметрии $W = -I$, т.е. является матрицей преобразования при отражении в центре симметрии, поскольку произведение поворота на 180° вокруг нормали к плоскости и отражения в центре симметрии дает как раз отражение в плоскости.

Построив вспомогательный массив координат радиусов-векторов атомов по формуле

$$\underline{r}_s = M\underline{r}_a,$$

программа проверяет, всем ли радиусам-векторам атомов нашелся равный радиус-вектор в массиве \underline{r}_s , что является подтверждением

правильности выбора элемента симметрии. В этом случае программа проверяет, ортогонален ли найденный элемент симметрии ранее найденным элементам и включает его в список элементов симметрии, либо приступает к поиску следующего пробного элемента.

Если поиск парного атома и построение элемента симметрии прошли успешно при $IQ < NA$, то поиск элементов симметрии до заданного количества IMAX продолжается путем дальнейшего просмотра атомов и поиска парных атомов атому с номером K . Если же элемент симметрии проводился через три точки, новых элементов симметрии обнаружить нельзя и их поиск прекращается.

При поиске центра симметрии сразу делается отметка $I3 = 1$, строится матрица $M = -I$ и выполняется проверка элемента симметрии.

Описанная логика поиска взаимно-ортогональных элементов симметрии второго порядка позволяет очень быстро обнаружить все возможные элементы симметрии. Чаще всего программа находит все элементы симметрии, перебрав атомы с номерами $K=1$ и $K=2$. К $K=3$ программе приходится переходить лишь в том случае, если случайно оказалось, что атомы с номерами 1 и 2 при поиске плоскости оказались на одной прямой с центром масс.

Список найденных элементов симметрии второго порядка формируется в виде числа найденных элементов IEL массива имен элементов NAME(3) и трехмерного массива EL(3, 3, 3) где запоминаются матрицы преобразования M для подтвержденных элементов симметрии. В качестве имени элемента симметрии используется значение IMAX.

ГЛАВА 9

АЛГОРИТМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФРАГМЕНТЫ ДРУГИХ МОЛЕКУЛ

§9.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ СПОСОБА ФРАГМЕНТАРНОГО РАСЧЕТА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

При теоретическом анализе колебаний молекул очень часто нельзя ограничиться расчетом одной молекулярной модели, и приходится анализировать целый ряд схожих соединений. Такая ситуация возникает, например, если стоит задача подобрать силовые и электрооптические параметры молекулы на основе анализа ее колебательных спектров. Как правило, число неизвестных параметров значительно превышает число наблюдаемых спектральных признаков молекулы и приходится привлекать спектральные признаки других соединений, содержащих те же структурные группировки, что и исследуемое соединение. Таким образом, решение поставленной задачи требует составления колебательных уравнений для нескольких схожих в структурном отношении моделей. Выбор геометрических параметров, системы колебательных координат и начального приближения силового и электрооптического полей изучаемой структурной группировки является

творческим процессом, когда исследователь описывает такую группировку впервые. Но в рассматриваемой ситуации изучаемая структурная группировка буквально или почти буквально повторяется в нескольких молекулярных моделях, поэтому описание всех остальных моделей, участвующих в решении задачи, становится уже не творческим, а скорее формальным процессом. Возникает естественное желание передать ЭВМ все формальные операции, связанные с описанием повторяющихся в различных моделях атомных группировок, оставив исследователю возможность руководить этим процессом.

Рассмотрим другую ситуацию. Пусть необходимо проанализировать колебательные спектры одного соединения и пусть это соединение содержит некоторые группировки, встречавшиеся ранее в других соединениях, уже изученных в данной лаборатории. Известно, что достаточно крупные атомные группировки часто оказываются замкнутыми в отношении их электронного строения и слабо меняются при их переносе из одной молекулы в другую. Во всяком случае, это справедливо для органических соединений, если ограничиться рассмотрением спектральных проявлений таких группировок, как бензолное кольцо, амидная, альдегидная группы и т.д. При анализе соединений, содержащих такие группировки, естественно позаимствовать геометрические, силовые и электрооптические параметры, относящиеся к этим группировкам, из описаний других соединений, хотя бы в виде нулевого приближения. Относительная замкнутость указанных группировок проявляется в том, что система их внутренних колебательных координат останется неизменной и в новом соединении. Следовательно, извлечение описания некоторого фрагмента из описания полного соединения и включение этого описания в описание нового соединения может оказаться чисто формальным процессом, доступным для выполнения на ЭВМ.

Из рассмотренных примеров видно, что процесс описания структуры молекулы при анализе ее колебаний может быть существенно упрощен, если молекула содержит в своей структуре фрагменты ранее проанализированных соединений. Нужно только научиться хранить в памяти ЭВМ описания структур проанализированных соединений в такой форме, чтобы эти описания стали доступны для выполнения над ними некоторых формальных операций, таких, как извлечение заданных фрагментов, соединение извлеченных фрагментов друг с другом, преобразование структуры фрагментов с целью учета отклонения от полной аддитивности при соединении их друг с другом и с новыми структурными группировками.

Рассмотрим здесь важный для всего дальнейшего вопрос о том, какую именно форму целесообразно выбрать для хранения и преобразования колебательных уравнений молекул. В принципе можно длительно хранить во внешней памяти машины всю информацию о молекуле, начиная от исходных данных для программ формирования колебательного уравнения и кончая расчетной кривой распределения интенсивностей в колебательных спектрах молекулы. Вопрос о том, удобно ли пользоваться всей этой информацией для предсказания спектров других молекул? Весь опыт использования ЭВМ для науч-

но-технических расчетов свидетельствует о том, что запомнить обширную информацию в машине нетрудно, а вот выбрать нужную единицу информации из общего массива значительно трудней. Проще бывает перевычислить некоторые величины, чем выбирать их для дальнейшего расчета из внешней памяти машины. В этом отношении организация счета на ЭВМ существенно отличается от организации ручных вычислений, что ясно видно из следующего простого примера. При ручном счете нам привычно пользоваться таблицами тригонометрических функций, если в расчетах нужны значения этих функций. А при программировании таких же расчетов на ЭВМ проще заставить машину каждый раз вычислять значение тригонометрической функции по стандартной подпрограмме, чем организовать хранение таблицы функции в памяти машины, выборку из таблицы и интерполяцию. Совершенно ясно, что не имеет смысла хранить результаты вычисления интенсивностей в колебательных спектрах молекул и соответствующие кривые с целью предсказания вида спектров других молекул. Из теории колебательных спектров молекул известен общий качественный вывод о том, что в спектрах родственных молекул повторяются лишь те частоты, которые относятся к характеристическим колебаниям атомных группировок. Для нехарактеристических колебаний величины частот и интенсивностей можно предсказать лишь путем строгого теоретического анализа модели молекулы.

Можно было бы предложить сохранять результаты диагонализации колебательных уравнений молекул, а затем учитывать по методу возмущений взаимное влияние колебаний фрагментов при их объединении в крупную молекулу. Такая методика в ориентации на ручное выполнение соответствующих операций была предложена в работе [33]. Нам кажется, что в расчете на использование ЭВМ эта методика неперспективна. Дело в том, что при объединении фрагментов в крупную молекулу чаще всего происходят некоторые изменения в структуре самих фрагментов, и эти изменения требуется как-то учесть. Но не существует простого способа предсказать, как изменятся результаты диагонализации колебательного уравнения молекулярного фрагмента, если в нем, например, изменятся массы некоторых атомов, длины некоторых связей, значения силовых постоянных. Если же предложенную идеологию применить только для решения таких задач, в которых соединяемые фрагменты абсолютно не меняют своих параметров, то это резко снизит возможности метода.

Остается единственная возможность, а именно, оставлять во внешней памяти машины на длительное хранение колебательные уравнения проанализированных молекул, чтобы на их основе строить уравнения более сложных молекул, подвергая их затем диагонализации для перевычисления частот колебаний и интенсивностей в колебательных спектрах. При этом можно будет совершенно не заботиться о сохранении или несохранении характеристичности колебаний фрагментов в новой молекуле, так как все частоты и формы колебаний, как характеристических, так и нехарактеристических, будут вычислены заново. Более того, сравнивая частоты и формы колебаний сложной молекулы с картиной колебаний отдельных фрагмен-

тов, можно качественно и количественно решить вопрос о том, сохраняют ли фрагменты свою индивидуальность в более сложной системе. Если индивидуальность нарушается, то легко выяснить, какие причины привели к нарушению характеристичности колебаний: химические, выразившиеся в изменении силовых постоянных фрагментов, или чисто кинематические взаимодействия между фрагментами.

Рациональнее хранить во внешней памяти машины колебательное уравнение молекулы в виде условной записи матрицы \underline{V} совместно со строками масс атомов и длин связей и матрицами силовых и электрооптических параметров. Матрица T не используется, хотя на первый взгляд она очень удобна для совершения над ней некоторых преобразований. Действительно, элементы матрицы T являются скалярами и не зависят от выбора локальных декартовых систем координат соединяемых фрагментов. При простом объединении фрагментов субматрицы, относящиеся к внутренним колебательным координатам фрагментов, должны быть просто вписаны в полную матрицу T . Если из молекулы надо выделить фрагмент, достаточно вырезать из полной матрицы молекулы субматрицу, относящуюся к колебательным координатам выделяемого фрагмента. Кстати, аналогично преобразуются матрицы силовых и электрооптических параметров, и было бы очень удобно иметь единые алгоритмы преобразования всех этих матриц. Однако элементы матрицы T очень непросто преобразуются при других операциях над соединяемыми фрагментами. Например, элементы, соответствующие взаимодействиям колебательных координат соседних фрагментов, весьма сложно зависят от взаимной ориентации фрагментов друг относительно друга. Все элементы матрицы T сравнительно сложно изменяются при изменении масс атомов и длин связей. Такие операции проще выполнять над элементами матрицы \underline{V} , а затем перевычислять все элементы полной матрицы T молекулы, составленной из фрагментов.

Можно было бы предложить хранить исходные данные по формированию колебательных уравнений молекул и из них формировать исходные данные для расчета других молекул. При этом имелась бы возможность вносить любые изменения в структуру используемых фрагментов. Однако, как уже отмечалось ранее, исходные данные по прямому формированию колебательного уравнения молекулы записываются на языке, который ближе человеку, чем машине. Поэтому очень трудно формализовать преобразование информации на таком уровне. Значительно проще осуществить автоматическое преобразование информации, заключенной в готовой матрице \underline{V} , и этот процесс поддается алгоритмизации.

§ 9.2. ОБЪЕДИНЕНИЕ МАТРИЦ В ФРАГМЕНТОВ

Пусть в памяти машины имеется некоторое количество колебательных уравнений различных молекул. Требуется построить матрицу \underline{V} новой молекулы, содержащей фрагменты известных молекул. В частности, некоторые известные молекулы могут включать-

ся в новую молекулу целиком. Такие молекулы тоже будем называть фрагментами. Поскольку элементами матрицы \underline{V} являются векторы, необходимо позаботиться о том, чтобы в формируемой матрице \underline{V} новой молекулы все субматрицы, относящиеся к отдельным фрагментам, оказались записанными в единой декартовой системе координат с учетом реальной взаимной ориентации фрагментов. Важно, что элементы матрицы \underline{V} выражаются через векторы, а не через координаты атомов. Поэтому можно сразу считать, что все субматрицы \underline{V} отдельных фрагментов, включаемых в молекулу, уже записаны в единой декартовой системе координат. Однако при этом фрагменты молекулы ориентированы друг относительно друга совершенно случайным образом, поскольку каждая молекула из имеющихся в памяти машины рассчитывалась независимо от другой. Таким образом, возникает задача сориентировать фрагменты будущей молекулы друг относительно друга, преобразовав соответствующим образом векторные элементы из матриц \underline{V} .

Эта задача является наиболее сложной при фрагментарном формировании колебательного уравнения. Ее удается решить формально только в том случае, если при включении фрагмента в новую молекулу не требуется изменять валентные углы фрагмента. Тогда операция ориентации сведется к повороту всего фрагмента в пространстве как твердого тела. При этом все векторные элементы матрицы \underline{V} фрагмента преобразуются одинаковым образом, а именно, они умножаются на некоторую ортогональную матрицу поворота. Если же потребовать, чтобы одновременно с поворотом фрагмента изменялись какие-то из его валентных углов, то ввести единую матрицу вращения для всех элементов матрицы \underline{V} будет невозможно, и придется каждую ее строку преобразовывать по индивидуальному закону. Это резко усложнит алгоритм расчета. Обойти эту трудность можно, лишь пересчитав предварительно матрицу \underline{V} фрагмента заново с измененными значениями валентных углов, а затем уже вращая ее, как одно целое. По этой причине в дальнейшем откажемся от рассмотрения таких случаев, когда при включении фрагмента в новую молекулу надо изменять величины его валентных углов.

Целесообразно как можно больше формализовать процесс формирования матрицы \underline{V} молекулы из фрагментов. В частности, необходимо иметь алгоритм автоматического поиска матрицы поворота фрагмента по простой с точки зрения человека информации о способе соединения фрагментов друг с другом. И здесь оказывается, что способ соединения фрагментов определяет степень сложности задачи автоматического поиска матрицы поворота.

Пусть, например, решено соединять фрагменты друг с другом через какой-либо общий атом. В этом случае фрагмент, присоединяемый к частично сформированной молекуле, имеет лишь одну закрепленную в пространстве точку, следовательно, у него остаются три вращательные степени свободы. Исследователю придется, кроме общего атома, указать программе три каких-либо условия, налагаемых на возможные повороты фрагмента. Пользуясь этими условиями,

программа должна отыскивать три матрицы поворота. Ясно, что это непростая задача, поэтому мы откажемся от такого способа стыковки фрагментов. Кроме того, при стыковке фрагментов через общий атом неизбежно возникает надобность ввести новые колебательные координаты формируемой молекулы, а именно, координаты изменения вновь образуемых валентных углов. Если из общего атома исходит по несколько связей в обоих соединяемых фрагментах, то возникает несколько новых валентных углов с вершинами на этом общем атоме. Конечно, можно по окончании сборки молекулы из фрагментов ввести новые колебательные координаты изменения этих вновь образованных углов, пользуясь описанным в § 7.4 способом, однако, это значительно усложнит подготовку исходных данных для расчета. Задача исследователя была бы значительно облегчена, если бы исходные фрагменты содержали все естественные колебательные координаты, необходимые для описания колебаний формируемой из фрагментов молекулы. Для решения задачи не будет большой помехой, если исходные молекулы или фрагменты будут содержать лишние колебательные координаты. Отбрасывание лишних колебательных координат является простой операцией, состоящей в вычеркивании ненужных строк матрицы присоединяемого фрагмента.

Рассмотрим способ соединения фрагментов через общую валентную связь. Этот способ и был положен в основу рассматриваемых далее алгоритмов [34, 35]. Допустим, что будущую молекулу или часть молекулы можно получить, слив воедино две валентные связи двух различных фрагментов. Для машины информацию о таком соединении фрагментов можно задать простым образом, указав две пары номеров их общих атомов, а также, какой атом на какой именно атом должен быть наложен. Просматривая условную запись матриц \underline{V} одного и другого фрагмента, программа автоматически отыщет всю остальную информацию, а именно, номера координат растяжения соответствующих связей, направляющие векторы этих связей и т.д. Этой информации совершенно достаточно, чтобы осуществить первый поворот подшиваемого фрагмента, поворот, в результате которого направляющий вектор общей связи присоединяемого фрагмента станет коллинеарен направляющему вектору первого фрагмента. После этого можно считать, что два атома, принадлежащие общей связи присоединяемого фрагмента, закреплены, а направляющий вектор общей связи является осью поворота второго фрагмента, если такой поворот необходимо совершить. Теперь второй фрагмент обладает всего одной вращательной степенью свободы, и будет нетрудно задать какое-то условие для нахождения нужного поворота второго фрагмента после его присоединения к первому. Таким образом, задача исследователя сводится к указанию двух пар атомов на будущей общей связи фрагментов и условия поворота второго фрагмента относительно первого вокруг этой общей связи. Осуществление же всех необходимых операций над матрицей \underline{V} второго фрагмента машина выполнит автоматически по следующему алгоритму.

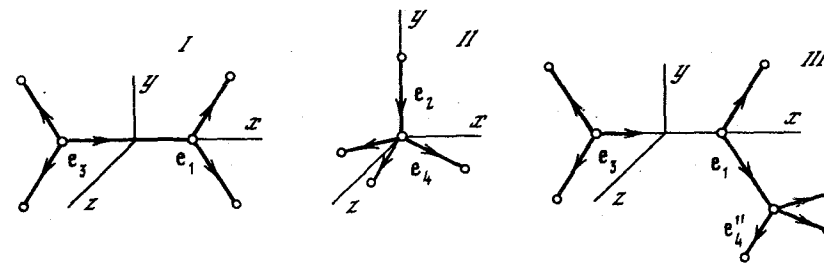


Рис. 16. Молекула III, построенная из фрагментов I и II

Пусть в результате предыдущих расчетов известны декартовы проекции единичных векторов, характеризующих направление валентных связей двух молекулярных фрагментов I и II, показанных на рис. 16. Необходимо найти проекции единичных векторов связей молекулы III, составленной из этих фрагментов. Предположим, что система координат молекулы III совпадает с системой координат векторов фрагмента I. Перестройка II может быть выполнена совершенно формально, поскольку в молекуле III есть валентная связь, общая для обоих фрагментов. Из рисунка видно, что общая связь задана вектором \underline{e}_1 фрагмента I и вектором \underline{e}_2 фрагмента II.

Повернем систему координат фрагмента II в пространстве так, чтобы вектор \underline{e}_2 фрагмента II совпал с вектором \underline{e}_1 фрагмента I. Ось поворота будем характеризовать единичным вектором \underline{t} , причем

$$\underline{t} = [\underline{e}_1 \times \underline{e}_2] / \text{mod}[\underline{e}_1 \times \underline{e}_2]. \quad (9.1)$$

Угол поворота ϕ вокруг оси \underline{t} найдем из условия $\cos \phi = (\underline{e}_1 \underline{e}_2)$. Проекции любого вектора \underline{e}' фрагмента II в новой системе координат выразятся через проекции этого же вектора \underline{e} в старой системе координат с помощью матрицы поворота M_1 .

$$\underline{e}' = M_1 \underline{e}. \quad (9.2)$$

Матрица M в явном виде записывается в соответствии с формулой (7.3).

Если векторы \underline{e}_1 и \underline{e}_2 оказались бы коллинеарными, вектор оси поворота \underline{t} можно было бы построить по формуле (9.1) как векторное произведение вектора \underline{e}_2 на любой неколлинеарный ему вектор фрагмента I, например \underline{e}_3 .

Поворот вокруг оси \underline{t} задает правильную ориентацию вектора \underline{e}_2 фрагмента II. Необходимо повернуть преобразованную систему координат фрагмента II на такой угол α вокруг оси, определенной теперь вектором \underline{e}_1 , чтобы все остальные векторы фрагмента II заняли нужные направления в пространстве. Обычно основным способом задания пространственной ориентации отдельных структурных элементов сложной молекулы является задание того, какие связи лежат в одной плоскости. Математически это условие можно свести к требованию минимума угла между некоторыми связями.

Потребуем, чтобы после поворота на угол α вокруг оси \underline{e}_1 какой-либо вектор \underline{e}_4'' фрагмента II составил наименьший угол с каким-либо вектором \underline{e}_3 фрагмента I. Требование минимума угла между векторами \underline{e}_3 и \underline{e}_4'' приводит к уравнению

$$a \sin \alpha = b \cos \alpha, \quad (9.3)$$

которое имеет два решения

$$\alpha_1 = \arctg \frac{b}{a} \quad \text{и} \quad \alpha_2 = \alpha_1 + \pi.$$

В качестве искомого угла α выбирается такое решение, которое обеспечивает выполнение неравенства

$$a \cos \alpha + b \sin \alpha < 0.$$

Постоянные a и b в уравнении (9.3) выражаются через скалярные и смешанные произведения векторов $\underline{e}_1, \underline{e}_3$ и вектора \underline{e}_4' , полученного после первого поворота в пространстве фрагмента II:

$$a = (\underline{e}_3 \underline{e}_1) (\underline{e}_1 \underline{e}_4') - (\underline{e}_3 \underline{e}_4'),$$

$$b = -(\underline{e}_1 [\underline{e}_3 \times \underline{e}_4']).$$

Найденный угол поворота α используется для построения матрицы M_2 второго поворота фрагмента II по формуле (7.3), в которой проекции вектора \underline{t} теперь надо заменить соответствующими проекциями вектора \underline{e}_1 . С помощью найденной матрицы M_2 совершается второе преобразование всех векторов \underline{e}' фрагмента II, полученных ранее: $\underline{e}'' = M_2 \underline{e}'$. Полная матрица поворота $M = M_2 M_1$.

При необходимости можно задать дополнительно угол, на который должен быть повернут фрагмент II вокруг общей связи после того, как выполнено условие второго поворота. Матрица такого третьего поворота M_3 опять-таки находится по формуле (7.3), а полная матрица поворота становится равной $M = M_3 M_2 M_1$.

После того, как матрица поворота M найдена, все векторные элементы матрицы \underline{V} присоединяемого фрагмента умножаются на эту матрицу и приобретают нужную ориентацию в пространстве. Затем строка матрицы \underline{V} фрагмента, соответствующая координате растяжения общей связи, автоматически отбрасывается, чтобы в полной матрице \underline{V} молекулы осталась лишь одна координата растяжений этой связи. Теперь можно присоединить субматрицу \underline{V} фрагмента к частично сформированной матрице \underline{V} молекулы. Но в этот момент удобно выполнить некоторые дополнительные преобразования матрицы \underline{V} фрагмента, если они были заданы в исходных данных.

Так, может потребоваться изменение некоторых длин связей в присоединенном фрагменте. В исходных данных перечисляются номера связей и новые длины, которые им надо приписать. Программа по номеру связи находит номера двух атомов, между которыми лежит заданная связь. Затем программа просматривает всю условную запись матрицы \underline{V} фрагмента и отыскивает в ней строки, от-

носящиеся к угловым и неплоским колебательным координатам. Если заданная связь является стороной валентного угла, то соответствующая строка матрицы \underline{V} преобразуется. Вспомним, что в один из трех векторных элементов такой строки величина $1/s$ входит в виде коэффициента. Этот элемент соответствует атому данной связи, не являющемуся вершиной валентного угла. Программа умножает такой векторный элемент на старое значение s и делит на новое значение. Элемент, соответствующий угловому атому, вычисляется заново, как сумма двух других элементов строки, взятая с обратным знаком. Строка матрицы \underline{V} , относящаяся к неплоской координате, состоит из двух таких троек элементов. В таком случае эта процедура повторяется дважды. После просмотра и преобразования всех строк матрицы \underline{V} , не относящихся к координатам растяжения связей (эти координаты не меняются при замене длин связей), новая длина связи вписывается в соответствующую клетку строки длин связей фрагмента.

Второе дополнительное преобразование состоит в выбрасывании ненужных колебательных координат фрагмента. Практически программа не присоединяет к общей матрице \underline{V} молекулы тех строк матрицы \underline{V} фрагмента, которые упомянуты в списке выбрасываемых координат. Одновременно с присоединением нужных строк матрицы \underline{V} фрагмента происходит перенумерация его атомов. В список атомов молекулы попадают только те атомы, которые привносятся в молекулу с нужными естественными колебательными координатами фрагмента. Если какой-либо атом входит только в отбрасываемые координаты, он не попадает в список атомов молекулы. При включении новых атомов в молекулу можно заменять массы атомов фрагмента новыми значениями масс. Программа составляет таблицу соответствия номеров атомов в формируемой молекуле и в исходных фрагментах. Эта таблица хранится в машине до конца решения задачи, а в конце работы выдается на печать. Наличие таблицы соответствия атомов сильно упрощает процесс задания исходных данных, так как исследователь может указывать библиотечные номера фрагментов, как уже включенных в молекулу, так и только что вызванных для обработки фрагмента. Машина же, пользуясь таблицей соответствия, определяет истинные номера атомов. Кроме того, создается и печатается таблица соответствия колебательных координат сшиваемых фрагментов и полученной молекулы. Эта таблица необходима для формирования матриц U и $d\mu/dq$.

§9.3. ОБЪЕДИНЕНИЕ МАТРИЦ СИЛОВЫХ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФРАГМЕНТОВ

Процесс объединения матриц силовых постоянных двух фрагментов схематически изображен на рис. 17. Верхний треугольник полной матрицы U молекулы, состоящей из двух фрагментов, вначале заполняется нулями. Затем заполняется верхний треугольник субматрицы U_1 первого фрагмента. Эта субматрица содержит все силовые постоянные, необходимые для полного описания первого фраг-

мента, в том числе силовую постоянную общей связи двух фрагментов и все недиагональные силовые коэффициенты взаимодействия растяжения этой связи с колебательными координатами первого фрагмента. Поскольку при сшивании фрагментов через общую валентную связь длина этой связи обычно меняется и аддитивность резко нарушается, в программе предусмотрена необходимость указывать в исходных данных, какую новую силовую постоянную необходимо приписать общей валентной связи двух сшиваемых фрагментов. Остальные элементы субматрицы U_1 программа переносит без изменений из библиотечного описания фрагмента. Если первый фрагмент является частью какого-то библиотечного фрагмента, то субматрица U_1 формируется из тех взаимодействий, которые не относятся к отбрасываемым колебательным координатам библиотечного фрагмента.

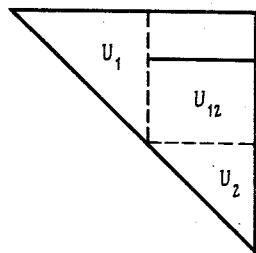


Рис. 17. Матрица U молекулы, построенной из двух фрагментов

Субматрица U_2 второго фрагмента заполняется одновременно со строкой субматрицы U_{12} , показанной на рис. 17 сплошной линией. Эта строка содержит силовые постоянные взаимодействия координаты растяжения общей связи с колебательными координатами второго фрагмента. Все остальные элементы субматрицы U_{12} остаются нулевыми. Элементы отмеченной строки и субматрицы U_2 программа берет неизменными из библиотечного описания второго фрагмента, если соответствующие колебательные координаты не попали в список отбрасываемых. Необходимая информация берется из таблиц соответствия колебательных координат молекулы и фрагментов.

Строка дипольных моментов молекулы формируется аналогично строке длин связей. При этом дипольный момент общей для двух фрагментов связи берется из исходных данных.

Формирование матрицы $d\mu/dq$ молекулы аналогично формированию ее матрицы U . По соображениям резкого нарушения аддитивности на стыке между фрагментами и здесь в исходных данных должен быть задан новый элемент — производная от дипольного момента общей связи по координате ее растяжения. Если связь становится неполярной ($\mu = 0$), то программа автоматически заполняет всю соответствующую строку матрицы $d\mu/dq$ нулями. Остальные элементы берутся неизменными из библиотечных описаний фрагментов.

До сих пор рассматривался процесс сшивания молекулы из двух фрагментов. Однако описанные алгоритмы обобщаются на случай сшивания нескольких фрагментов.

§9.4. МЕТОДИКА ФРАГМЕНТАРНОГО РАСЧЕТА

Остановимся более подробно на методике фрагментарного расчета колебательных спектров молекул. Фрагментарный расчет становится возможным после того, как создана или позаимствована библиотека фрагментов, записанная на магнитной ленте. В библиотеку может быть включена любая молекула, содержащая до 80 колебательных координат, для которой предварительно был выполнен расчет частот и форм колебаний, а также интенсивностей в ИК спектре с помощью программ описываемого комплекса.

В библиотеке фрагментов для каждой молекулы хранятся длины связей, массы атомов, матрица перехода от смещений атомов к естественным колебательным координатам, матрица силовых постоянных и матрицы электрооптических параметров (строка дипольных моментов связей и матрица их производных по колебательным координатам). При включении молекулы в библиотеку ей, как будущему фрагменту, присваивается уникальный номер, по которому в дальнейшем ведется поиск фрагмента в библиотеке.

Исследователь одновременно с библиотекой фрагментов получает исчерпывающую техническую документацию к библиотеке, причем документация принципиально не может содержать ошибок или быть неполной, поскольку она создана самой ЭВМ. Заметим, что в библиотеку может быть включена молекула, уравнение которой получено в результате фрагментарного расчета.

Фрагментарный расчет колебаний молекул выполняется следующим образом. В машину вводится задание на последовательный вызов из библиотеки фрагментов с известными библиотечными номерами. Библиотечный номер используется машиной только при поиске фрагмента. Когда фрагмент становится частью крупной сшиваемой молекулы, ему присваивается порядковый номер в порядке его вызова и включения в сшиваемую молекулу. При вызове фрагмента из библиотеки машины могут быть получены некоторые преобразования колебательного уравнения фрагмента. Могут быть произвольно изменены массы атомов и длины связей, а также отброшены ненужные естественные колебательные координаты фрагмента. В последнем случае машина автоматически отбрасывает атомы и связи, если они входят только в отбрасываемые координаты и не входят в оставшиеся. Остальные атомы и связи машина перенумеровывает и включает в соответствующие общие списки сшиваемой молекулы.

Начиная со второго включаемого в молекулу фрагмента должна быть задана информация о способе его присоединения к уже собранной части молекулы. Задается порядковый номер уже включенного в молекулу фрагмента, к которому нужно присоединить данный фрагмент. Фрагменты соединяются друг с другом только через общую валентную связь. Необходимо задать в определенном порядке библиотечные номера двух атомов этой связи в ранее вызванном и двух атомов в вызываемом фрагментах. Программа оставляет на

общей связи два атома, принадлежащие скелетам обоих соединяемых фрагментов, и отбрасывает оба атома, находившиеся на концах накладываемых друг на друга связей. Длина общей связи берется равной длине соответствующей связи ранее включенного в молекулу фрагмента. Одна из лишних координат растяжения общей связи автоматически отбрасывается. Кроме того, приводится информация о взаимной ориентации вызываемого и ранее вызванного фрагментов. Эта информация призвана устранить конформационную неопределенность, связанную с поворотом вызываемого фрагмента вокруг общей связи. Задаются библиотечные номера направляющих векторов некоторой связи в ранее вызванном фрагменте и некоторой связи в вызываемом фрагменте. Программа разворачивает вызываемый фрагмент в пространстве вокруг общей связи до получения минимального угла между двумя заданными описанным способом векторами. При необходимости можно задать произвольный угол поворота вызываемого фрагмента вокруг вектора общей связи после достижения минимального угла между упомянутыми векторами. Это позволяет весьма просто задавать информацию о различных конформационных вариантах сложной молекулы, сливаемой из фрагментов. Наконец, задается новое значение силовой постоянной общей связи, ее новый дипольный момент и его производная по растяжению данной связи. Все остальные полуэмпирические параметры программа находит в библиотеке фрагментов.

По завершении описанного процесса вызова, преобразования и соединения фрагментов (можно соединить от 1 до 10 фрагментов с различными или одинаковыми библиотечными номерами) в оперативной памяти возникает колебательное уравнение сшитой из фрагментов молекулы. Как и при обычном методе расчета, уравнение автоматически исследуется на наличие элементов симметрии, приводится по симметрии с помощью автоматически сформированной матрицы коэффициентов симметрии и диагонализируется с целью получения частот и форм колебаний собранной молекулы.

Остановимся теперь на вопросе о точности колебательного уравнения молекулы при его формировании из библиотечных фрагментов. Из описания алгоритмов формирования матрицы \tilde{B} такой молекулы следует, что фрагментарный способ позволяет сформировать точную матрицу \tilde{B} молекулы, если только не нужно изменять валентные углы библиотечных фрагментов. Все же остальные отличия включенных в молекулу фрагментов от их библиотечных описаний описанная методика может обеспечить. Следовательно, и матрица T , определяющая первое слагаемое в гамильтониане молекулы, получается совершенно точной, если исследователю известно, какие изменения структуры фрагментов надо заказать при сшивке фрагментов.

Хуже обстоит дело с точностью формирования матрицы U , которая определяет второе слагаемое в гамильтониане. Из описания алгоритма фрагментарного формирования матрицы U молекулы видно, что субматрицы взаимодействий между колебательными коорди-

натами соседних фрагментов получаются нулевыми, за исключением тех немногих элементов, которые относятся к общей связи. Динамические взаимодействия между всеми остальными координатами соседних фрагментов не учитываются, хотя в реальной молекуле они могут и не быть пренебрежимо малыми. Совершенно не учитываются возможные изменения элементов в субматрицах U фрагментов, связанные с изменением атомов и длин связей при включении фрагментов в молекулу. В связи с этим может даже нарушаться локальная симметрия элементов матрицы U на стыках между фрагментами по сравнению с симметрией элементов матрицы T . То же самое можно сказать и об элементах матрицы электрооптических параметров.

Неточность во втором слагаемом гамильтониана молекулы приводит к тому, что диагонализация такого гамильтониана даст не совсем точные значения частот и форм колебаний молекулы. Диагонализация колебательного уравнения молекулы, полученного непосредственно после сшивания из фрагментов, и расчет интенсивностей в ИК спектре дадут спектральную кривую, соответствующую предположению о почти полной аддитивности силовых и электрооптических полей фрагментов в данной молекуле. Кинематическая же неаддитивность фрагментов учтена полностью. Получаемая при этом точность расчета была для различных классов соединений исследована в работах [36, 37].

Если исследователю заранее известно, как должна проявиться неаддитивность силовых и электрооптических полей фрагментов в молекуле, он имеет возможность учесть эту неаддитивность, внося в силовое и электрооптическое поля полученной молекулы необходимые коррективы.

Для того чтобы эти операции могли быть осуществлены, "сшивание" молекулы из фрагментов сопровождается выдачей на печать таблицы соответствия номеров естественных колебательных координат в библиотечных фрагментах и в сшитой из них молекуле. Пользуясь этой таблицей, мы имеем возможность составить заказ на внесение поправок в матрицы силовых постоянных и электрооптических параметров. При этом, как и при классическом расчете, можно пользоваться свойством соответствующих программ вводить элементы этих матриц как в режиме поиска и заполнения эквивалентных клеток, так и в адресно-групповом режиме, когда вводятся участки матриц независимо от их эквивалентности другим участкам матриц.

Техника корректирования полуэмпирических параметров сшитой из фрагментов молекулы позволяет выполнить расчет частот и интенсивностей в ИК спектре полученной модели как в предположении почти полной аддитивности сшиваемых фрагментов, так и с учетом предполагаемых отклонений от аддитивности. Более строго вопрос об аддитивности может быть выяснен путем решения обратной механической и электрооптической задач полученной модели. Хранение как библиотеки фрагментов, так и всех промежуточных результатов решения описанных выше задач на маг-

нитной ленте позволяет вести данную последовательность расчетов в несколько выходов на машину без повторения отдельных этапов.

Таким образом, метод фрагментарного расчета колебательных спектров молекул можно отнести и к точным и к приближенным методам в зависимости от того, применяется ли после сшивки молекулы из фрагментов коррекция ее силового и электрооптического полей или нет.

§9.5. НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФРАГМЕНТАРНОГО МЕТОДА РАСЧЕТА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Имеющийся в нашем распоряжении опыт применения фрагментарного метода расчета колебательных спектров молекул [36-44] позволяет высказать некоторые общие соображения о возможностях этого метода. Прежде всего обращает на себя внимание резкое увеличение производительности труда исследователя при использовании машинной библиотеки фрагментов. После того как выполнены трудоемкие операции по вводу в ЭВМ информации о структуре некоторых соединений и уточнены их силовые и электрооптические параметры, теоретический анализ колебательных спектров других молекул сильно упрощается. При этом требуемый объем управляющей и корректирующей информации тем меньше, чем выше предполагается аддитивность соединяемых друг с другом фрагментов и чем крупнее сами фрагменты, включаемые в другие соединения. Можно ожидать, что на этой основе теоретические методы колебательной спектроскопии станут применяться массовым образом, повысив тем самым общий уровень колебательной спектроскопии как инструмента исследования структуры и свойств сложных молекул.

Одновременно решается и другая сложная проблема, долгое время затруднявшая широкое внедрение теоретических методов в практику колебательной спектроскопии, а именно — стандартизация молекулярных параметров и обмен параметрами между исследователями и лабораториями, выполняющими расчеты колебательных спектров сложных молекул. Действительно, публикация силовых и электрооптических параметров в литературе, как правило, не обеспечивает достаточной полноты информации о той системе колебательных координат и направляющих векторов валентных связей, которая была выбрана для расчета проанализированной молекулы. Поэтому и система силовых и электрооптических параметров данной молекулы, воспроизведенная в другой лаборатории, не всегда дает воспроизведение опубликованных результатов расчета. Кроме того, очень часто силовые и электрооптические параметры молекул публикуются не в естественных колебательных координатах, а в координатах симметрии или в иных линейных комбинациях, что делает принципиально невозможным перенос этих параметров в иные молекулярные структуры при выполнении расчетов на электронных вычислительных машинах.

Хранение полной информации о пространственной структуре, естественных колебательных координатах, направляющих векторах связей, силовых и электрооптических параметрах стандартного молекулярного фрагмента во внешней памяти ЭВМ и возможность непосредственной передачи этой информации из машины в машину позволит исследователю, во-первых, получить полностью воспроизводимые результаты расчетов и, во-вторых, устранить вообще необходимость в поиске молекулярных параметров известных стандартных фрагментов, если предполагается высокая аддитивность фрагментов в анализируемом сложном соединении. Если же такая аддитивность явно нарушается, то фрагментарный метод расчета позволяет очень просто создать нулевые приближения для силового и электрооптического полей молекулы, а затем уточнить эти поля методами решения обратных спектральных задач. Сравнительно уточненные параметры сложной молекулы с параметрами стандартных фрагментов, исследователь получит объективную меру нарушения аддитивности в исследуемом соединении, что чаще всего и является одной из конечных целей спектроскопического исследования.

Таким образом, описанная выше техника расчета колебаний молекул приобрела новые качественные свойства по сравнению с известной ранее, что позволяет ставить вопрос о распространении среди спектроскопистов и спектросхимиков не только упомянутых сервисных программ, но и библиотек числовых данных для ввода в эти программы в виде готовых колебательных уравнений молекулярных фрагментов.

Естественно, что на пути к выполнению намеченной программы еще имеются нерешенные вопросы. Неясно, например, какова должна быть библиотека стандартных фрагментов для расчета колебательных спектров. Вряд ли можно создать стандартную библиотеку, способную удовлетворить потребности всех спектроскопических лабораторий. Занимаясь исследованием различных объектов, лаборатории создадут свои собственные специализированные библиотеки фрагментов. В то же время необходимо учитывать, что во многие гомологические ряды органических соединений входят алкильные радикалы, бензолные кольца и другие функциональные группы. По-видимому, целесообразно выполнить метрологическую работу по сбору информации о спектральных проявлениях подобных фрагментов и воспроизведению расчетов их колебательных спектров с целью включения соответствующих сравнительно простых молекул в библиотеку фрагментов, которая может оказаться полезной в любых спектроскопических лабораториях.

При пользовании библиотекой наряду с записью в памяти ЭВМ полезно иметь специальные таблицы данных о параметрах и основных результатах расчетов для соединений, входящих в библиотеку. Для единообразия представления числового и графического материала целесообразно иметь особую редактирующую программу вывода графиков, цифрового и текстового материала на печать. Примером такого рода является работа [68].

АЛГОРИТМЫ РЕШЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

§10.1. ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТОТ И ФОРМ КОЛЕБАНИЙ
МЕТОДОМ ТОЧНОЙ ДИАГОНАЛИЗАЦИИ
КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

Колебательное уравнение молекулы, записанное в виде матриц кинетических и силовых элементов, содержит в себе всю информацию о динамике гармонических колебаний молекулы. Однако, чтобы получить наглядное отображение этой информации, необходимо рассчитать частоты нормальных колебаний молекулы и формы колебаний как в естественных, так и в декартовых координатах. С этой целью колебательное уравнение молекулы подвергают диагонализации, т.е. ищут преобразование к таким новым обобщенным координатам, в которых матрица кинематических коэффициентов становится единичной, а матрица силовых постоянных приобретает диагональный вид Λ (см. раздел I). В этих новых координатах, которые называются нормальными координатами, динамика колебаний молекулы представляется наиболее простым образом, а именно, каждому собственному числу λ_i матрицы Λ соответствует нормальное колебание молекулы с частотой $\nu_i = \sqrt{\lambda_i}$; 1000 см^{-1} , причем все атомы молекулы совершают синфазные гармонические колебания с этой частотой около своих равновесных положений. Все нормальные колебания независимы друг от друга. Любое другое, более сложное колебание молекулы можно представить как результат сложения нескольких нормальных колебаний.

Таким образом, задача вычисления частот колебаний молекулы сводится к поиску преобразования естественных колебательных координат к нормальным координатам. Существует несколько методов отыскания такого преобразования. Наиболее удобным оказался метод последовательной диагонализации матриц T и U .

Найдем сначала такое преобразование импульсов, сопряженных естественным колебательным координатам,

$$\|p\| = L_r \|p_1\|,$$

чтобы матрица T привелась к диагональному виду τ :

$$T_1 = \tilde{L}_r T L_r = \tau.$$

Преобразование импульсов соответствует повороту многомерного эллипсоида кинетической энергии к его главным осям. Матрица такого поворота L_r является ортогональной, т.е. обладает свойством $L_r^{-1} = \tilde{L}_r$.

Одновременно с импульсами должны быть преобразованы координаты, причем между матрицей преобразования координат L и матрицей преобразования импульсов существует соотношение

$$L_r = \tilde{L}_r^{-1}. \tag{10.1}$$

Однако в силу ортогональности матрицы L_r это соотношение сведется к равенству $L = L_r$. Следовательно, матрица U перейдет в новую матрицу U_1 с теми же собственными значениями, что и у исходной матрицы U :

$$U_1 = \tilde{L}_r U L_r.$$

Это соответствует некоторому повороту в пространстве эллипсоида потенциальной энергии.

Потребуем теперь, чтобы эллипсоид кинетической энергии превратился в многомерную сферу единичного радиуса. Для этого необходимо выполнить новое преобразование импульсов и координат. Матрица преобразования импульсов найдется из требования превратить матрицу T_1 в единичную. Для этого ее нужно умножить справа и слева на диагональную матрицу $\tau^{-1/2}$:

$$T_2 = \tau^{-1/2} \tilde{L}_r T L_r \tau^{-1/2} = I.$$

Из (10.1) следует, что при этом матрица U_1 должна быть умножена справа и слева на $\tau^{1/2}$, что даст новую матрицу потенциальной энергии

$$U_2 = \tau^{1/2} \tilde{L}_r U L_r \tau^{1/2},$$

которая имеет уже иные собственные значения по сравнению с матрицей U . Однако собственные числа произведения матриц $T \cdot U$ при этом остаются прежними.

Мы привели матрицу кинетической энергии к единичному виду, но матрица потенциальной энергии остается недиагональной. Для приведения этой матрицы к диагональному виду надо перейти к новым координатам. Поскольку матрица U_2 является по-прежнему симметричной и положительно определенной, искомое преобразование снова является преобразованием поворота эллипсоида потенциальной энергии к его главным осям. Матрица такого поворота L_u является ортогональной, поэтому соотношение (10.1) приводит к тому, что матрицы T_2 и U_2 должны быть преобразованы следующим образом:

$$T_3 = \tilde{L}_u \tau^{-1/2} L_r T L_r \tau^{-1/2} L_u = I, \tag{10.2}$$

$$U_3 = \tilde{L}_u \tau^{1/2} L_r U L_r \tau^{1/2} L_u = \Lambda.$$

Поскольку матрица L_u является ортогональной матрицей поворота, она оставляет многомерную сферу кинетической энергии единичной сферой, а эллипсоид потенциальной энергии поворачивается к своим главным осям. При этом матрица потенциальной энергии становится диагональной матрицей Λ .

Из формул (10.2) видно, что полные преобразования координат и импульсов имеют вид

$$\|p\| = L_r \tau^{-1/2} L_u \|P\|, \quad \|q\| = L_r \tau^{1/2} L_u \|Q\|. \tag{10.3}$$

Будем называть матрицу

$$L_q = L_\tau \tau^{1/2} L_u \quad (10.4)$$

матрицей форм колебаний, а матрицу

$$L_p = L_\tau \tau^{-1/2} L_u \quad (10.5)$$

матрицей преобразования импульсов. Отыскание этих двух матриц и решает поставленную задачу.

Остановимся теперь на практически важном вопросе учета линейных зависимостей между естественными колебательными координатами.

До сих пор мы полагали, что колебательное уравнение молекулы составлено в независимых естественных колебательных координатах. Однако на практике трудно сформировать колебательное уравнение произвольной молекулы в независимых координатах. Обычно крупные молекулы содержат большое количество физически эквивалентных структурных элементов, и поэтому естественно ввести в рассмотрение все координаты растяжения связей и изменения валентных и двугранных углов. Если молекула обладает симметрией, то учесть симметрию молекулы удастся лишь при введении всех эквивалентных по симметрии координат. При этом часть колебательных координат оказывается лишней: число естественных колебательных координат оказывается больше, чем число колебательных степеней свободы. Математически это выражается в том, что некоторые из колебательных координат оказываются связанными между собой линейными соотношениями.

Существует несколько методов исключения зависимых координат из колебательного уравнения. Можно, например, как показано в [8], обнаружить зависимости между колебательными координатами, анализируя строки матрицы \underline{V} . Это позволяет сформировать матрицу перехода к независимым координатам и соответственно преобразовать к таким координатам матрицы T и U , а затем искать решение колебательного уравнения в независимых координатах. Однако этот метод с трудом поддается алгоритмизации, поскольку очень часто зависимости между колебательными координатами оказываются весьма сложными и многочисленными. Особенно это характерно для молекул, содержащих плоские замкнутые циклы. Остановимся на другом методе поиска и исключения зависимых координат, который основан на диагонализации матрицы T в зависимых координатах. Этот метод очень легко формализуется и доведен до состояния алгоритма.

Пусть колебательное уравнение молекулы содержит зависимые координаты. Выполним диагонализацию матрицы T , что даст диагональную матрицу τ собственных чисел и матрицу L_τ . Наличие линейных зависимостей между координатами приведет к тому, что некоторые из собственных чисел τ_i окажутся нулевыми, а соответствующие столбцы матрицы L_τ будут отражать в явном виде зависимость между координатами. Наличие среди чисел τ_i нулей

как раз и обеспечит появление нулевых частот колебаний и равенство ненулевых частот числу колебательных степеней свободы молекулы.

Вычеркнем нулевые собственные числа τ_i и соответствующие им столбцы матрицы L_τ . Теперь размер новой матрицы τ станет меньше порядка матрицы T , а матрица L_τ станет прямоугольной. Поскольку на основании (10.1) полные ортогональные матрицы L_τ и L равны, то и новая матрица преобразования координат $L = L_\tau$ после вычеркивания столбцов станет прямоугольной. Следовательно, преобразование (10.2) даст теперь матрицу U_3 того же порядка, что и новая матрица τ . В результате по формулам (10.3) находится преобразование к нормальным координатам, число которых меньше, чем число естественных колебательных координат.

Таким образом, анализ результатов диагонализации матрицы T позволяет получить нужное число нормальных колебаний, не вдаваясь в подробности, каковы именно линейные соотношения между естественными колебательными координатами. Поиск нулевых элементов матрицы τ и вычеркивание соответствующих столбцов матрицы L_τ является простой операцией, которая легко программируется. Все дальнейшие операции вплоть до нахождения матриц L_q и L_p осуществляются одним и тем же алгоритмом независимо от того произошло ли сжатие матриц τ и L_τ или нет. Нужно только учитывать, что число строк и столбцов матрицы L_τ может быть различным. В дальнейшем всюду будем полагать, что формулы (10.2)–(10.5) относятся к системе зависимых естественных колебательных координат и что зависимости между координатами учтены после диагонализации матрицы T .

Рассмотрим теперь, с какой точностью необходимо вычислять матрицу L_τ и совершать преобразование

$$\hat{L}_\tau T L_\tau = \tau. \quad (10.6)$$

В главе 7 мы выяснили, что ограниченная точность вычисления элементов матрицы \underline{V} приводит к тому, что линейные соотношения между зависимыми колебательными координатами могут оказаться не точными, а приближенными. Следовательно, все диагональные элементы матрицы τ могут оказаться отличными от нуля даже при наличии зависимостей между колебательными координатами. Однако и в этом случае легко отличить, какие собственные числа соответствуют зависимым координатам, поскольку они оказываются близкими к нулю положительными или даже отрицательными числами. В то же время собственные числа τ , соответствующие колебательным степеням свободы молекулы, остаются сравнительно большими даже при наличии погрешностей в элементах матрицы \underline{V} . Следовательно, после выполнения преобразования (10.6) необходимо вычеркнуть из матрицы τ такие диагональные элементы, которые по абсолютной величине окажутся меньше некоторого заданного порога (из матрицы L_τ вычеркиваются соответствующие столбцы).

Можно указать еще на одну причину, по которой некоторые из чисел τ_i окажутся близкими к нулю. В длинноцепочечных молеку-

лах с тяжелыми атомами в скелете возникают низкочастотные колебания, охватывающие все атомы цепочки. Таким колебаниям соответствуют весьма малые собственные числа τ_i . Если выбрать порог дискриминатора для вычеркивания "нулевых" чисел τ_i слишком высоким, то можно потерять в расчете некоторые низкочастотные нормальные колебания. Если же дискриминатор выбран слишком низким, в расчет частот могут попасть такие собственные числа τ_i , которые соответствуют зависимым колебательным координатам. Более того, через такой дискриминатор могут проникнуть малые отрицательные числа τ_i , что совершенно недопустимо, поскольку по физическому смыслу точная матрица кинетической энергии T является положительно определенной. Трудно обосновать однозначный выбор уровня дискриминации, удовлетворяющий двум упомянутым выше условиям. Мы установили опытным путем, что имеет смысл отбрасывать числа τ_i , руководствуясь условием

$$|\tau_i| \leq 0,0005. \quad (10.7)$$

Примем теперь во внимание, что матрица L_τ в формуле (10.6) обычно ищется приближенно в некотором итерационном процессе. Условием окончания этого итерационного процесса обычно является равенство нулю с некоторой заданной точностью всех недиагональных элементов матрицы τ . Если задать невысокую точность, это скажется и на диагональных элементах матрицы τ , что повлечет за собой появление третьей причины возможных ошибок при выборе дискриминатора для отбрасывания чисел τ_i . Поэтому задается весьма высокая точность нахождения матрицы L_τ , хотя это и не служит достижению высокой точности вычисления частот колебаний, а лишь обеспечивает правильность работы алгоритма автоматического учета зависимостей между колебательными координатами.

Не будем подробно останавливаться на алгоритмах отыскания матриц L_τ и τ в преобразовании (10.6). Отыскание этих матриц составляет проблему собственных значений и собственных векторов симметричной матрицы T . Эта сложная проблема достаточно полно разработана в вычислительной алгебре и подробно изложена в [45]. Имеют апробированные алгоритмы машинного решения этой проблемы, приведенные в справочнике [46]. Нами опробованы два различных метода вычисления матриц τ и L_τ : метод вращений Якоби и метод приведения матрицы к трехдиагональному виду Хаусхолдера с последующим вычислением собственных чисел трехдиагональной матрицы. Опыт эксплуатации этих алгоритмов с целью вычисления частот и форм колебаний молекул показывает, что ни один из этих алгоритмов не имеет существенных преимуществ.

Программа Хаусхолдера работает несколько быстрее, хотя это заметно лишь для матриц сравнительно больших размеров (больше 30). Оба алгоритма устойчивы в отношении собственных чисел и собственных векторов, т.е. малые изменения в матрицах T и U дают малые изменения вычисленных частот и форм колебаний. Очень важно, что эти методы нечувствительны к вырождениям. Однако они очень неустойчивы в отношении порядка следования собст-

венных чисел. Это значит, что даже малые изменения в матрицах T и U могут приводить к изменению порядка следования вычисленных собственных чисел, а следовательно, частот и форм колебаний. Это порождает специфические трудности при решении обратной механической задачи для малых молекул и при автоматическом построении частотных ветвей для полимеров.

Будем считать, что в специальные алгоритмы вычисления частот и форм колебаний включены в виде подпрограмм алгоритмы вычисления матриц L_τ и τ в преобразовании (10.6). Эти же алгоритмы действуют и далее при вычислении матриц L_u и Λ в преобразовании (10.2). Наряду с алгоритмами, основанными на методах Якоби и Хаусхолдера, в этих подпрограммах могут применяться и другие известные алгоритмы диагонализации матриц, но мы не будем останавливаться на их анализе, отсылая читателя к соответствующей литературе по методам вычислительной алгебры.

Описанный здесь метод последовательной диагонализации матриц T и U позволяет одновременно осуществить логическую проверку правильности выполнения всех предыдущих операций по формированию колебательного уравнения. Как уже отмечалось, по физическому смыслу матрицы кинетической и потенциальной энергии T и U должны быть положительно определенными. Если при их формировании допущена какая-либо грубая физическая ошибка, то она скажется на результатах диагонализации этих матриц: либо числа τ_i , прошедшие проверку (10.7), либо числа λ_i могут оказаться отрицательными. Поэтому обязательной является автоматическая проверка положительной определенности матриц T и U . К сожалению, эту проверку невозможно осуществить на более раннем этапе.

Если молекула обладает симметрией, то ее колебательное уравнение приводится к блочному виду. В таком случае матрицы T^S и U^S диагонализуются описанным способом по блокам. При этом проверка на положительную определенность блоков матриц T^S и U^S одновременно является и контролем правильности выполнения преобразования симметрии. После вычисления форм колебаний в координатах симметрии по формулам

$$L_q = \tilde{C} L_q^S, \quad L_p = \tilde{C} L_p^S$$

вычисляются формы колебаний в естественных колебательных координатах и сопряженные этим координатам импульсы.

Последней операцией, связанной с диагонализацией колебательного уравнения, является вычисление форм колебаний в декартовой системе координат (матрица смещений атомов) по формуле

$$\|\delta r\| = E \tilde{B} L_p \|Q\|. \quad (10.8)$$

Смещения атомов позволяют наглядно изобразить деформацию молекулы в нормальных колебаниях и используются в дальнейшем при расчете интенсивностей в спектрах ИК и КР молекулы. Для того чтобы получить смещения атомов δr , необходимо, как видно из формулы (3.26), учесть нулевые амплитуды нормальных колебаний.

§ 10.2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОЗМУЩЕНИЙ
ПРИ ФРАГМЕНТАРНОМ РАСЧЕТЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
КРУПНЫХ МОЛЕКУЛ

В главе 9 было показано, что процесс составления колебательного уравнения крупной молекулы может быть существенно упрощен, если исследуемая молекула содержит фрагменты других молекул, уже прошедших расчет их колебательных спектров на ЭВМ.

Фрагментарным способом на машине среднего класса может быть сформировано колебательное уравнение молекулы, содержащей до 52 атомов и до 160 естественных колебательных координат. Однако решить колебательное уравнение на этой машине прямой диагонализацией можно лишь в том случае, если оно приводится по симметрии, причем блоки матриц T^S и U^S должны содержать не более 80 координат симметрии каждый. Это ограничение не связано с конкретными особенностями машины. На более мощных машинах также приходится сталкиваться с этой трудностью, поскольку диагонализация матриц T и U для любой машины является самой громоздкой операцией из тех, которые приходится выполнять при решении колебательного уравнения. В силу того, что крупные молекулы сравнительно редко обладают симметрией, необходимо найти иной способ снижения порядка матриц, подвергаемых диагонализации. Возможно применение метода возмущений для решения колебательного уравнения, полученного путем сшивания фрагментов, поскольку при фрагментарном формировании матрицы T и U имеют специфическую структуру, близкую к блочной.

В работе [47] описан опыт расчета частот колебаний многоатомных молекул с применением метода возмущений. В частности, там было показано, что в колебательном уравнении крупной молекулы могут быть выделены совокупности естественных колебательных координат, относящихся к относительно замкнутым атомным группировкам, входящим в молекулу. При этом в матрицах T и U возникают субматрицы многочисленных сильных взаимодействий между координатами каждой такой совокупности и субматрицы многочисленных взаимодействий между координатами, относящимися к разным совокупностям. Полный набор частот молекулы может быть получен с высокой точностью, если сначала продиагностировать субматрицы, относящиеся к относительно замкнутым атомным группировкам, а затем по методу возмущений уточнить некоторые из частот нулевого приближения, учтя наиболее сильные взаимодействия между нормальными колебаниями этих группировок.

Хотя авторы упомянутой работы и указали на возможность уточнения не только частот, но и форм колебаний, а также интенсивностей ИК поглощения по методу возмущений, однако, ими была развита техника уточнения лишь частот колебаний, что заметно снижает ценность метода. Кроме того, техника, развитая в работе [47], обладала недостатком, связанным с привязкой этой техники к программе [23] для машины "Минск-22", приготавливающей матрицы T и U в такой форме, что требовалось участие исследователя

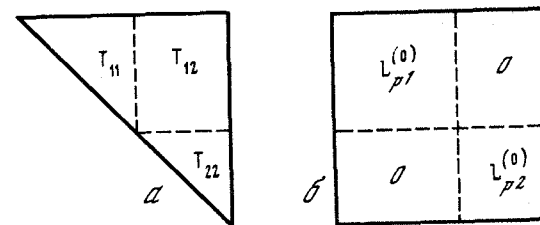


Рис. 18. Структура матрицы T при фрагментарном расчете (а) и структура матрицы $L_p^{(0)}$ (б)

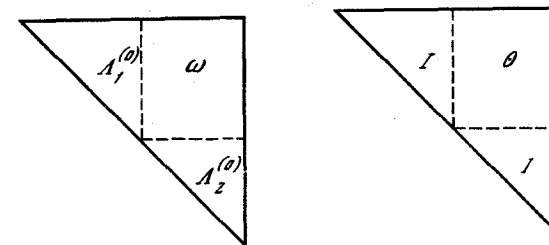


Рис. 19. Матрицы T и U после преобразования

$$I - \text{единичная матрица; } \Lambda - \text{диагональная матрица; } \theta = \tilde{L}_{p1}^{(0)} T_{12} L_{p2}^{(0)};$$

$$\omega = \tilde{L}_1^{(0)} U_{12} L_2^{(0)}$$

в выборе относительно замкнутых группировок молекулы и в преобразовании матриц T и U к виду, удобному для использования метода возмущений.

Ниже описан алгоритм вычисления частот и интенсивностей в колебательных спектрах крупных молекул с применением метода возмущений, позволяющий выполнять все вычисления совершенно автоматически, если колебательное уравнение молекулы получено по способу сшивания молекулярных фрагментов. Пусть в результате применения фрагментарного способа получено колебательное уравнение молекулы, составленное из двух или более фрагментов. Тогда верхний треугольник матрицы T молекулы имеет вид, показанный на рис. 18.

Субматрица T_{11} относится к взаимодействующим друг с другом естественным колебательным координатам первого фрагмента или первой совокупности нескольких фрагментов, расположенных в порядке их вызова из библиотеки и сшивания друг с другом. Программа метода возмущений самостоятельно определяет оптимальное целое число фрагментов, входящих в первую совокупность, руководствуясь правилом: порядок субматрицы T_{11} не должен быть больше 80 и должен быть как можно ближе к половине порядка всей матрицы T . Субматрица T_{22} относится ко второй совокупности фрагментов. В частности, это могут быть координаты второго

фрагмента, если молекула сшита из двух фрагментов. Порядок T_{22} не может быть больше 80. Субматрица T_{12} содержит кинематические коэффициенты, соответствующие взаимодействию координат первой и второй совокупностей фрагментов. В силу особенностей фрагменторного расчета субматрица T_{12} не может содержать большого числа ненулевых элементов. Здесь отличны от нуля лишь кинематические коэффициенты взаимодействия таких координат, которые имеют атомы, общие для первой и второй совокупностей фрагментов. Но такие атомы имеются лишь на общей связи, через которую состыкованы последний фрагмент первой совокупности и первый фрагмент второй совокупности. Этот факт и должен обеспечить успех применения метода возмущений к задаче диагонализации матрицы T и U , имеющей такую же структуру.

Программа автоматически выделяет субматрицы T_{11} , T_{22} , T_{12} , U_{11} , U_{22} , U_{12} и записывает их на магнитную ленту. Предварительно задача решается в нулевом приближении, которое состоит в пренебрежении взаимодействиями T_{12} и U_{12} . В этом приближении выполняется по блокам последовательная диагонализация матриц T_{11} , U_{11} и T_{22} , U_{22} , что дает два набора собственных чисел: $\Lambda_1^{(0)}$ для первой совокупности фрагментов и $\Lambda_2^{(0)}$ для второй совокупности, а также соответствующие матрицы преобразований координат $L_1^{(0)}$ и $L_2^{(0)}$ и импульсов $L_{p1}^{(0)}$ и $L_{p2}^{(0)}$. Полные матрицы преобразований координат и импульсов в нулевом приближении имеют структуру, которая показана на рис. 10.1 на примере матрицы $L_p^{(0)}$.

Затем программа переходит в колебательном уравнении к координатам и импульсам нулевого приближения, учтя субматрицы взаимодействий T_{12} и U_{12} . При этом матрицы T и U преобразуются по формулам

$$T_1 = \tilde{L}_p T L_p, \quad U_1 = \tilde{L} U L,$$

и приобретают вид, показанный на рис. 19. Недиагональные элементы матриц теперь сосредоточены только в прямоугольных субматрицах θ и ω . Важно, что при фрагментарном расчете в возмущающих субматрицах θ и ω получается относительно немного значительных по абсолютной величине элементов. Переход к первому приближению заключается в поиске такого нового преобразования координат и импульсов, которое приводило бы матрицу T_1 к единичному, а матрицу U_1 к диагональному виду. Поиск нового преобразования как раз и облегчается тем, что возмущающие субматрицы θ и ω являются редкими.

Алгоритм перехода к первому приближению состоит в следующем. Программа просматривает субматрицы θ и ω и отмечает номера строк и столбцов для тех элементов θ_{ij} или ω_{ij} , которые по абсолютной величине превосходят некий порог дискриминации ϵ . Сравнительно большая величина θ_{ij} или ω_{ij} говорит о том, что нор-

мальное колебание с номером i первой совокупности фрагментов сильно взаимодействует с нормальным колебанием номер j второй совокупности. Соответствующие собственные числа $\lambda_{1i}^{(0)}$, $\lambda_{2j}^{(0)}$ и соответствующие столбцы матриц преобразования координат и импульсов

$$\|l_1^{(0)}\|_i, \|l_{p1}^{(0)}\|_i, \|l_2^{(0)}\|_j, \|l_{p2}^{(0)}\|_j$$

должны быть уточнены. Просмотрев субматрицы θ и ω и составив таким образом списки номеров I и J , программа проверяет условие: в списке I , как и в списке J , должно быть не более, чем по 40 номеров. Если это условие не выполняется, программа удваивает величину ϵ и повторяет процесс составления списков I и J .

На основании списков I и J программа далее формирует две разновидности матриц преобразования координат и импульсов: матрицы L' и L'_p содержат те столбцы матриц $L^{(0)}$ и $L_p^{(0)}$, номера которых не попали в списки I и J , а матрицы L'' и L''_p содержат те столбцы матриц $L^{(0)}$ и $L_p^{(0)}$, номера которых попали в списки I и J . Аналогично формируются две строки собственных чисел Λ' и Λ'' . Матрицы, отмеченные штрихом, не требуют уточнения, и программа отправляет их во внешнюю память для временного хранения. Из элементов θ_{ij} , ω_{ij} и собственных чисел λ''_i и λ''_j формируются матрицы T_2 и U_2 , порядок которых равен общему числу номеров, отмеченных в списках I и J (диагональ матрицы T_2 состоит из единиц). Последовательная диагонализация матриц T_2 и U_2 дает набор уточненных собственных чисел Λ_2 и матрицы перехода к новым координатам и импульсам L_2 и L_{p2} . Набор собственных чисел Λ' объединяется с набором Λ_2 , что позволяет вычислить полный набор частот колебаний молекулы, а матрицы L' и L'_p объединяются с соответствующими уточненными матрицами преобразования координат и импульсов, которые получаются в результате матричных умножений: $L'' \cdot L_2$, $L''_p \cdot L_{p2}$. В результате получаются матрица форм колебаний молекулы L и матрица L_p перехода от импульсов, сопряженных нормальным координатам, к импульсам, сопряженным естественным колебательным координатам молекулы. Программа заканчивает работу расчетом смещений атомов в нормальных колебаниях по формуле (3.26). Это, в свою очередь, дает возможность рассчитать интенсивности в ИК и КР спектрах, обратившись к соответствующим программам описываемого здесь комплекса, поскольку все результирующие матрицы записаны на магнитную ленту в той форме, как это принято в данном комплексе программ. Таким образом, данный способ расчета вообще не требует вычисления интенсивностей в нулевом приближении, а позволяет получить их сразу в первом приближении.

Проверка работоспособности метода была выполнена на большом числе молекул и показала его высокую точность.

В заключение отметим, что для уточнения частот и форм колебаний молекул не годится метод возмущений, реализованный в форме рядов, поскольку такой метод пригоден лишь для невырожденных матриц. В крупных молекулах сплошь и рядом попадают частоты, вырожденные либо по симметрии, либо в силу случайных причин. Метод возмущений, описанный в данной работе, совершенно нечувствителен к вырождениям, что делает его удобным и вполне универсальным.

§ 10.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИК СПЕКТРАХ И СПЕКТРАХ КР МОЛЕКУЛ

Теоретический анализ колебательных спектров многоатомных молекул нельзя ограничивать вычислением одних лишь частот колебаний, поскольку знание частот нормальных колебаний еще не позволяет проинтерпретировать спектры. Действительно, колебательные спектры многоатомной молекулы содержат, как правило, значительно меньше интенсивных полос, чем число нормальных колебаний молекулы. Это происходит из-за наложений отдельных активных полос, соответствующих нормальным колебаниям с близкими частотами, и из-за того, что не все нормальные колебания оказываются активными в колебательных спектрах в силу запретов по симметрии. С помощью аппарата теории групп можно предсказать, какие из нормальных колебаний молекулы окажутся активными в ИК спектре и какие будут активны в спектре КР, однако не все активные с этой точки зрения колебания реально проявляются в этих спектрах, поскольку интенсивности некоторых активных колебаний могут оказаться слишком малыми.

Таким образом, наблюдаемые колебательные спектры многоатомной молекулы определяются не только динамикой колебаний атомов, связанной с частотами колебаний, но и изменением электрических свойств молекулы в колебаниях, что выражается в интенсивностях наблюдаемых полос, имеющих, как правило, сложную структуру из-за их перекрытия. И чем крупнее исследуемая молекула, тем бессмысленней становится попытка проинтерпретировать ее колебательные спектры, основываясь лишь на расчете частот колебаний. Можно априори утверждать, что любой частоте, наблюдаемой в спектре сложной молекулы, содержащей свыше 30 атомов, найдется соответствие среди расчетных частот, полученных с использованием самого грубого силового поля. Это соответствие найдется просто в силу того, что такая молекула имеет около 100 различных частот нормальных колебаний, занимающих широкий интервал. Следовательно, интерпретация колебательных спектров сложной молекулы становится возможной только тогда, когда рассчитаны не только частоты ее колебаний, но и интенсивности полос в ИК и КР спектрах. Более того, необходимо учесть перекрытие близких полос в ИК спектре, поскольку обычно полосы ИК поглощения имеют зна-

чительные полуширины, и сравнить расчетные суммарные полосы с наблюдаемыми полосами сложной природы.

Такой подход к интерпретации спектров позволяет убедиться в том, что вся система параметров данной молекулы адекватна ее химической природе. Действительно, система силовых постоянных молекулы совместно с ее геометрическими параметрами определяет не только частоты колебаний, но и формы колебаний. Однако формы колебаний молекулы не являются наблюдаемыми физическими величинами. Наблюдаемыми величинами являются интенсивности в колебательных спектрах молекулы. Поскольку расчетные значения интенсивностей определяются формами колебаний и системой электрооптических параметров молекулы, совпадение расчетных интенсивностей с наблюдаемыми дает повод утверждать, что общая система силовых и электрооптических параметров молекулы правильно отражает свойства электронной оболочки молекулы.

В настоящее время вычисления интенсивностей в колебательных спектрах молекул проводятся в рамках валентно-оптической теории, удобная расчетная схема которой описана в главе 5.

Перепишем формулу (5.14) в виде

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} = \{ \underline{\epsilon} \} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] \parallel l \parallel_i ; - \{ \mu \} \parallel \frac{l \underline{\epsilon}}{s} \parallel_i ; + \{ \mu \} \parallel \frac{\Delta \underline{r}}{s} \parallel_i . \quad (10.9)$$

Эта формула и является основой для вычисления интенсивностей в ИК спектре молекулы с помощью ЭВМ. Предварительно должно быть решено колебательное уравнение молекулы, в результате чего в памяти машины возникают формы колебаний L и смещения атомов \underline{r} . Кроме того, после операций формирования колебательного уравнения сохраняются направляющие векторы связей $\underline{\epsilon}$ и обратные длины связей $\sigma = 1/s$. Требуется лишь сформировать матрицы $\{ \mu \}$ и $[\partial \mu / \partial q]$. Алгоритм формирования матрицы $[\partial \mu / \partial q]$ и способ ее хранения в машине были описаны в главе 7. Если расчет ведется фрагментарным способом, то матрицы $\{ \mu \}$ и $[\partial \mu / \partial q]$ формируются автоматически и требуют лишь внесения небольшого числа поправок, учитывающих неаддитивность соединения фрагментов. Поэтому не будем здесь останавливаться на технике формирования матриц электрооптических параметров.

Остановимся на тех особенностях вычислений по формуле (10.9), которые связаны с принятой нами системой представления информации в машине и с фрагментарным способом расчета. Первый член этой формулы не вызывает при программировании никаких трудностей. Лишь хранение матрицы $[\partial \mu / \partial q]$ в условной записи заставляет организовать процесс вычислений так, чтобы элементы этой матрицы просматривались строка за строкой, и для хранимых нулевых элементов в сумме собираются слагаемые вида $\underline{\epsilon}_m (\partial \mu_m / \partial l_k) l_{ki}$. Для второго и третьего членов предварительно образуются вспомогательные информационные массивы. Первый массив содержит в порядке нумерации связей молекулы номера соответствующих им координат растяжения связей. Нумерация связей и соответствующих естественных колебательных координат могут не

совпадать при фрагментарном расчете, когда координаты растяжений связей разбросаны среди других колебательных координат. В программе предусмотрен просмотр матрицы \underline{B} со следующей целью. В порядке их появления отыскиваются координаты растяжения связей (по признаку, что для них число элементов в строке \underline{B} равно 2). Для каждой связи в первом информационном массиве запоминается номер ее естественной колебательной координаты. Одновременно во втором информационном массиве для каждой связи запоминаются номера начального и конечного атомов данной связи. Первый информационный массив необходим для того, чтобы во втором члене формулы (10.9) можно было дипольный момент μ умножить на нужный коэффициент l из полного столбца форм $\|l\|$. Вторым информационный массив позволяет выбрать нужные смещения атомов при подсчете величины Δr для каждой связи. Эти информационные массивы запоминаются во внешней памяти, поскольку они используются аналогичным образом при расчете интенсивностей в спектре КР.

По формуле (10.9) рассчитываются величины $\partial\mu/\partial Q_i$ в виде трех проекций на декартовы оси координат молекулы, затем подсчитывается $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$. Эта величина пропорциональна абсолютной интенсивности полосы в ИК спектре молекулы и выражается в $(D/\text{Å})^2$. Для того чтобы получить абсолютную интенсивность полосы, полученное число нужно умножить на $20 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ на молекулу.

Результаты расчета интенсивностей в ИК спектре молекулы можно получить в виде спектральной кривой, которую легко сопоставить с экспериментальным спектром. Каждому нормальному колебанию сопоставим гауссову кривую распределения оптической плотности с параметрами ν_i (частота), I_i (интенсивность) и σ_i (полуширина). Тогда спектральная кривая оптической плотности найдется по формуле

$$D(\nu) = \sum_i \frac{I_i}{2,5\sigma_i} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right]. \quad (10.10)$$

На печать или графопостроитель выводится кривая поглощения

$$P(\nu) = 1 - \exp[-\beta D(\nu)],$$

где β — масштабный множитель. Варьируя этот множитель, можно имитировать длину кюветы или концентрацию вещества в растворе. В результате можно получать спектральные кривые, непосредственно сопоставимые с экспериментальными.

Аналогичная вычислительная схема применяется и при расчете интенсивностей в спектре КР молекулы. Валентно-оптическая теория представляет полный тензор поляризуемости молекулы $((a))$ в виде суммы тензоров поляризуемостей отдельных связей

$$((a)) = \sum_k ((a_k)), \quad (10.11)$$

причем главные направления тензоров поляризуемостей связей выбираются так, чтобы одно из них совпадало с направлением самой связи (соответствующий орт будем обозначать вектором \underline{e}_1), а два других были перпендикулярны связи (орты \underline{e}_2 и \underline{e}_3). При таком выборе главных направлений мы автоматически получаем еще при формировании колебательного уравнения молекулы систему ортов \underline{e}_1 всех связей молекулы, поскольку она совпадает с совокупностью направляющих векторов связей \underline{e} . Орты \underline{e}_2 выбираются и задаются перед расчетом интенсивностей в спектре КР, а орты \underline{e}_3 автоматически вычисляются, как векторные произведения

$$\underline{e}_3 = [\underline{e}_1 \times \underline{e}_2].$$

В своих главных осях каждый тензор поляризуемости связи имеет диагональный вид, т.е. из 9 компонент тензора отличны от нуля только три диагональные элемента, которые будем обозначать символами a_1, a_2, a_3 . Эти поляризуемости связи рассматриваются как эмпирические параметры.

Интенсивность полосы КР света и степень ее деполаризации ρ определяются инвариантами тензора $((\partial a/\partial Q_i))$ молекулы. Дифференцирование (10.11) и переход к естественным колебательным координатам приводят к следующей формуле для компонент тензора $((\partial a/\partial Q_i)) = ((a'))$:

$$\begin{aligned} a'_{xy} = & \left(\{e_{1x}e_{1y}\} \left[\frac{\partial a_1}{\partial q} \right] + \{e_{2x}e_{2y}\} \left[\frac{\partial a_2}{\partial q} \right] + \{e_{3x}e_{3y}\} \left[\frac{\partial a_3}{\partial q} \right] \right) \|l\|_i + \\ & + \{a_1 e_{1y}\} \left\| \frac{\Delta r_x}{s} \right\|_i + \{a_1 e_{1x}\} \left\| \frac{\Delta r_y}{s} \right\|_i - 2\{a_1 e_{1x}e_{1y}\} \left\| \frac{l}{s} \right\|_i - \\ & - \{a_2 (e_{1x}e_{2y} + e_{1y}e_{2x})\} \left\| \frac{(e_2 \Delta r)}{s} \right\|_i - \{a_3 (e_{1x}e_{3y} + e_{1y}e_{3x})\} \left\| \frac{(e_3 \Delta r)}{s} \right\|_i. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Здесь, как и в случае дифференцирования суммарного дипольного момента молекулы, появляются новые эмпирические параметры молекулы $\partial a_1/\partial q, \partial a_2/\partial q, \partial a_3/\partial q$, которые представляют собой производные поляризуемостей связи по естественным колебательным координатам молекулы. Остальные обозначения такие же, как в формуле (10.9). Любые другие компоненты тензора $((\partial a'))$ можно получить простой заменой индексов x, y, z . Формула (10.12) одинаково пригодна как для диагональных, так и недиагональных компонент.

Для матрицы $[\partial a_1/\partial q, \partial a_2/\partial q, \partial a_3/\partial q]$ принят такой же способ формирования и записи, как и для матрицы $[\partial\mu/\partial q]$. Орты \underline{e}_2 вычисляются теми же способами, что и векторы \underline{e} , что делает вычисления интенсивностей в спектре КР не более трудными, чем вычисления интенсивностей в ИК спектре. Рассчитав по формуле (10.12) компоненты тензора изменения поляризуемости молекулы в данном нормальном колебании, программа вычислит инварианты

этого тензора — квадрат следа b^2 и квадрат анизотропии g^2

$$b^2 = (a'_{xx} + a'_{yy} + a'_{zz})^2, \quad g^2 = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} 3(a'_{\lambda\mu})^2 - b^2}.$$

Обозначим через I_{\parallel} интенсивность рассеянного света с поляризацией, параллельной падающему на образец лучу, а через I_{\perp} — интенсивность с поляризацией, перпендикулярной падающему лучу, и будем считать, что рассеянный свет наблюдается под углом 90° к падающему лучу. Тогда для естественного падающего света

$$I_{\parallel} = 6g^2, \quad I_{\perp} = 5b^2 + 7g^2, \quad \rho = 6g^2 / (5b^2 + 7g^2); \quad (10.13)$$

для поляризованного падающего света

$$I_{\parallel} = 3g^2, \quad I_{\perp} = 5b^2 + 4g^2, \quad \rho = 3g^2 / (5b^2 + 4g^2). \quad (10.14)$$

Эти величины и выводятся на печать.

Таким образом, расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекулы является естественным продолжением решения задачи о механике колебаний молекулы и технически прост для исследователя, если известны электрооптические параметры молекулы. Методика нахождения этих параметров из спектров более простых молекул будет обсуждаться дальше.

ГЛАВА II

РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

§11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МОЛЕКУЛ

Полуэмпирический характер теории колебаний молекул определяет необходимость использования экспериментальных данных о частотах в колебательных спектрах молекул для определения силовых постоянных. Обычно силовые постоянные находят из спектров каких-либо сравнительно простых молекул и затем используются при расчете спектров более сложных молекул со сходными структурными группировками, что и определяет предсказательные возможности теории. Задача нахождения силовых постоянных молекул по их колебательным спектрам называется обратной механической задачей.

В отличие от прямой спектральной задачи вычисления колебательного спектра по заданной модели молекулы, которая всегда имеет однозначное решение, обратная механическая задача в общем случае не может быть решена однозначно без привлечения дополнительной информации неспектроскопического характера. Эта важная особенность обратной спектральной задачи связана с несколькими причинами. Прежде всего количество силовых постоянных многоатомной молекулы всегда превышает число наблюдаемых в ее спектре частот. Если не сделать никаких дополнительных предположений, задача

определения всех элементов матрицы силовых постоянных становится алгебраически неопределенной. Если молекула невелика и обладает очень высокой симметрией, большое число элементов матрицы U следует положить одинаковыми в силу симметрии. Квантовомеханические соображения позволяют положить некоторые элементы равными нулю. Только с учетом этих соображений удается для некоторых небольших молекул сделать число определяемых различных элементов матрицы U равным числу наблюдаемых частот.

Однако и в этом случае не снимается многозначность решения обратной механической задачи. При заданной матрице T молекулы можно подобрать несколько таких матриц U , что последовательная диагонализация этих матриц даст один и тот же набор расчетных частот, совпадающий с экспериментальным набором. Формы колебаний, естественно, окажутся различными при использовании разных матриц U . Поскольку формы колебаний молекулы никогда не наблюдаются в эксперименте непосредственно, невозможно выбрать из найденных матриц U единственную адекватную действительности. Здесь мог бы помочь расчет интенсивностей, которые определяются формами колебаний, однако задача расчета интенсивностей требует предварительного определения из экспериментальных спектров молекулы набора электрооптических параметров.

Часто привлекают изотопные модификации молекулы, чтобы увеличить число наблюдаемых частот при том же самом наборе силовых постоянных. Однако не все частоты таких модификаций являются независимыми величинами, и такое расширение набора частот может не дать новой совокупности независимых алгебраических уравнений для определения силовых постоянных. Более перспективным является увеличение набора экспериментальных частот путем привлечения в расчет наборов частот различных по структуре молекул, которые содержат одинаковые структурные группировки. Тогда в предположении об аддитивности этих группировок в ряду рассматриваемых молекул можно считать, что одинаковые группировки описываются одинаковыми наборами силовых постоянных. В этом случае можно получить избыточное число уравнений для определения неизвестных силовых постоянных повторяющихся группировок. Силовые постоянные, определенные таким образом, обладают серьезным достоинством, а именно, они автоматически прошли проверку переносимости в ряду использованных молекул. Вероятность того, что они окажутся пригодными и для расчета других молекул с этими же группировками, выше, чем в случае определения силовых постоянных из спектра отдельной молекулы. В связи с этим алгоритмы решения обратной механической задачи должны строиться с учетом возможности определения силовых постоянных одновременно в ряду родственных соединений.

Есть еще одна причина, заставляющая включать в решение обратной механической задачи как можно больше молекул, в том числе и их изотопных модификаций, хотя они и не дают большого числа независимых дополнительных уравнений. Дело в том, что избыточная система уравнений для определения силовых постоянных обяза-

тельно получается несовместной из-за погрешностей в измерении экспериментальных частот различных молекул и из-за неучета ангармоничности колебаний. Система силовых постоянных, определенная из такой несовместной избыточной системы, несет в себе статистическую неопределенность, причем эта неопределенность тем меньше, чем больше избыточность системы уравнений. Таким образом, включение изотопных модификаций молекул оказывается полезным для улучшения статистических свойств решения.

Избыточная система уравнений для определения силовых постоянных может иметь единственное решение только в том случае, если содержит лишь линейные уравнения. Поскольку нужное число линейных уравнений можно записать только для очень небольших молекул с их изотопными модификациями, в очень редких случаях удается однозначно определить силовые постоянные прямым алгебраическим способом. Для крупных многоатомных молекул задачу однозначного определения силовых постоянных приходится ставить другим образом. Предположим, что силовые постоянные некоторой атомной группировки, входящей в некоторый ряд молекул, приблизительно известны, но их требуется уточнить. Начальное приближение силового поля данной группировки может быть определено ранее из спектров более простых молекул, содержащих эту группировку. Попав в другое окружение, группировка может несколько изменить свою электронную структуру, а вместе с ней и систему силовых постоянных. Если мы прорешаем прямые спектральные задачи для нового ряда молекул с начальным приближением силового поля изучаемой группировки, то ряд расчетных частот молекул будет как-то отличаться от экспериментальных частот. Попытаемся так изменить силовые постоянные нового ряда молекул, чтобы расчетные частоты приблизить к экспериментальным. Оказывается, что в этом случае можно составить нужное число линейных уравнений для определения поправок к силовым постоянным начального приближения, что и позволяет однозначно определить новые значения силовых постоянных выбранной группировки.

Указанная постановка задачи хороша и тем, что ее решение может быть формализовано и выполнено с высокой степенью автоматизации на ЭВМ с использованием метода наименьших квадратов. Нужно лишь модифицировать классическую схему метода наименьших квадратов, учитывая, что наша задача относится к классу некорректных физических задач. Это значит, что небольшое изменение начальных условий (значений экспериментальных частот или начального приближения для силового поля) ведет к серьезным изменениям в конечных результатах. Некорректные задачи допускают возможность однозначного и устойчивого решения только в том случае, если на искомые параметры наложить некоторые ограничения, обусловленные пониманием физической природы этих параметров.

Рассмотрим реализацию метода наименьших квадратов с учетом необходимости наложения ограничений на определяемые параметры.

Предполагается, что элементы матрицы U в общем случае могут быть линейными функциями от некоторых параметров x . Такое

представление силового поля значительно расширяет возможности метода, так как позволяет связывать различные силовые постоянные друг с другом линейными соотношениями, подбирать силовое поле сразу для нескольких молекул гомологического ряда, находить по данным эксперимента значения квантовомеханических параметров, через которые могут выражаться силовые постоянные. В частном случае параметрами матрицы U могут быть значения самих силовых постоянных.

Для уточнения силового поля по методу наименьших квадратов необходимо составить избыточную систему уравнений

$$A \|\Delta x\| = \|l\|, \quad (11.1)$$

где A — матрица размера $(N \times M)$ с элементами $a_{ij} = \partial \lambda_i / \partial x_j$; Δx — искомая поправка к параметрам; l — начальные отклонения квадратов частот, рассчитанных в начальном приближении силового поля, от экспериментальных значений λ^e . Затем нужно решить систему нормальных уравнений

$$\tilde{A} A \|\Delta x\| = \tilde{A} \|l\|. \quad (11.2)$$

Автоматизация этого процесса достигается следующим образом. Перед решением обратной задачи для каждой молекулы ряда решается прямая спектральная задача в начальном приближении U с помощью программы расчета частот и форм колебаний. В результате решения прямой задачи на магнитной ленте машины остаются матрицы U , A и формы колебаний L , записанные по блокам симметрии.

После решения прямой задачи в машину вводится информация о размещении варьируемых параметров в матрице U данной молекулы, т.е. матрица $\partial U / \partial x$, записанная в естественных координатах. Информация о размещении варьируемых параметров подвергается в машине преобразованию симметрии, и на магнитную ленту записывается уже матрица $\partial U^s / \partial x$ по блокам симметрии. Используя эту информацию, программа в дальнейшем имеет возможность подсчитывать величины $\partial \lambda_i / \partial x_j$ по формуле

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial x_j} = \|\tilde{L}\|_i \frac{\partial U^s}{\partial x_j} \|L\|_i \quad (11.3)$$

независимо от того, в каких координатах описаны остальные молекулы ряда. Это значительно облегчает постановку обратной задачи, так как различные молекулы в ряду родственных молекул обычно имеют различную симметрию.

При решении прямой задачи для следующей молекулы указанные выше матрицы присоединяются к матрицам предыдущей молекулы, в результате чего все молекулы ряда сливаются в одну большую "молекулу".

Автоматическое составление матрицы A и столбца $\|l\|$ правых частей системы уравнений (11.1) становится возможным после сканирования молекул, когда в машину вводится информация о постановке обратной спектральной задачи. При этом для каждой сравниваемой

частоты указывается соответствующее λ^3 , а также ее номер в блоке симметрии и номер строки матрицы A , в которую должно быть внесено число $\partial\lambda/\partial x$. Это позволяет включить в расчет частоты, вырожденные по симметрии. Для пары вырожденных частот числа $\partial\lambda/\partial x$, подсчитанные по отдельности в разных блоках симметрии, теряют смысл производных, а смысл производной имеет лишь их сумма. Если указать для двух вырожденных частот одинаковый номер i строки в матрице A , то в клетках i -й строки матрицы A соберутся суммы чисел $\partial\lambda/\partial x$, а в i -й ячейке столбца $\|I\|$ соберется сумма чисел $\lambda^3 - \lambda$ для обеих частот. Таким же образом можно поступать со случайно вырожденными частотами.

Составив систему уравнений (11.1), программа составляет и решает нормальные уравнения (11.2). При этом наряду со значением поправки к параметру Δx_i вычисляется средняя квадратичная погрешность этой поправки δx_i по формуле

$$\delta x_i = \sqrt{(\bar{A}A)_{ii}^{-1} \frac{F}{N-M}}, \quad (11.4)$$

где F - сумма квадратов конечных невязок λ ; $(\bar{A}A)_{ii}^{-1}$ - соответствующий диагональный элемент обратной матрицы системы нормальных уравнений (11.2). Величины δx имеют определенный статистический смысл, если несовместность системы (11.1) обусловлена только погрешностями в измерении λ^3 , причем вектор $\|\lambda^3\|$ имеет нормальное распределение. Тогда, если обозначить математическое ожидание поправки Δx_i через $E(\Delta x_i)$, то величина $[\Delta x_i - E(\Delta x_i)]/\delta x_i$ подчиняется распределению Стьюдента с числом степеней свободы, равным $N - M$. Однако, как правило, несовместность системы (11.1) вызывается целым рядом причин, что затрудняет истолкование статистического смысла величины δx и построение доверительных интервалов для подобранных параметров. Но и в этих случаях метод наименьших квадратов дает $\|\Delta x\|$ с минимальной возможной погрешностью и оценивает эту погрешность по формуле (11.4).

Найденные поправки Δx вносятся во все блоки матриц U_0^s начального приближения, в результате чего получается новое приближение матрицы U^s

$$U^s = U_0^s + \sum_i \frac{dU^s}{dx_i} \Delta x_i.$$

Исправленная матрица по блокам симметрии подвергается диагонализации, что дает значения частот и форм колебаний в новом приближении.

Может случиться так, что новое приближение матрицы U даст спектр более далекий от экспериментального, чем давало предыдущее приближение. Одной из возможных причин этого может являться нелинейность обратной спектральной задачи. Дело в том, что уравнения (11.1) справедливы лишь в предположении о линейной зависимости $\|I\|$ от $\|x\|$ либо при очень малых начальных невязках квадратов частот. На самом деле указанная зависимость является нели-

нейной, а начальные невязки могут быть не малы. При этом рекомендации метода наименьших квадратов дают "промах" и не обеспечивают минимума величины. Левенбергом предложен способ приспособления метода наименьших квадратов для решения нелинейных задач [48].

Решение задачи по Левенбергу ведется итерациями, и на каждой итерации необходимо уменьшить шаг изменения каждого параметра по сравнению с тем, что дает формула (11.2), оставив неизменным направление изменения параметра. Мы достигаем этого удвоением диагональных элементов матрицы $\bar{A}A$ системы (11.2).

При итеративном решении задачи возникает трудность в автоматизации этого процесса, связанная со свойствами программы, выполняющей диагонализацию матрицы U . Но даже при малом изменении матрицы U по сравнению с ее прежним значением машина может выдать собственные числа и собственные векторы этой матрицы не в том порядке, в котором они следовали в предыдущей итерации. Возникает необходимость вернуть на свои места перепутанные частоты и столбцы форм колебаний, т.е. поддерживать первоначальное отнесение частот во всех блоках симметрии. Это осуществляется следующим образом. Если матрица U мало изменилась, то частоты и коэффициенты форм также изменяются мало. Это и позволяет идентифицировать частоты, имеющие одинаковые отнесения в двух последовательных итерациях даже в том случае, когда в блоке симметрии имеется много близких по своим значениям частот. Получив новое значение частот и форм в данном блоке симметрии, программа сравнивает последовательно частоты нового решения с частотами предыдущего решения. Для каждой частоты старого решения среди близких к ней частот нового решения отыскивается такая частота, которая имеет наиболее близкую форму колебания. Если оказалось, что удовлетворяющая этому условию новая частота имеет порядковый номер, отличный от номера старой частоты, то в новом решении попарно меняются местами найденная и стоящая не на своем месте частоты и соответствующие им столбцы матрицы L .

Следует заметить, что при значительном изменении матрицы U формы колебаний некоторых частот могут изменяться столь сильно, что описанный алгоритм поддержания отнесения частот может оставить некоторые частоты перепутанными. Этого можно избежать, если не допускать больших скачков параметров Δx , применяя описанную процедуру удвоения диагонали матрицы $\bar{A}A$.

Опыт показывает, что большие скачки параметров Δx получаются в основном при плохо обусловленной матрице системы нормальных уравнений. Может быть несколько причин плохой обусловленности матрицы $\bar{A}A$.

1. Производные от всех сравниваемых частот по некоторым из варьируемых параметров близки к нулю. В этом случае соответствующие диагональные элементы матрицы $\bar{A}A$ близки к нулю, в то время как остальные диагональные элементы могут быть велики.
2. Для какого-либо параметра указано значительно меньше частот, зависящих от данного параметра, чем для остальных параметров.

В этом случае диагональный элемент матрицы $\bar{A}A$, соответствующий плохо обеспеченному параметру, может оказаться значительно меньше, чем остальные диагональные и даже недиагональные элементы.

3. Между сравниваемыми частотами есть некоторые зависимости. Если между строками матрицы A есть линейные зависимости, то такие строки не вносят вклада в полезную избыточность системы (11.1). Если число независимых строк матрицы A незначительно превышает число варьируемых параметров M , то определитель системы (11.2) может оказаться близким к нулю.

Ясно, что в случаях 1 и 2 некоторые диагональные элементы матрицы $(\bar{A}A)^{-1}$ могут стать очень большими, что дает некоторым Δx неоправданно большие значения. Из формулы (11.4) видно, что такие параметры будут иметь значительные средние квадратичные погрешности, если даже дисперсия величин λ^2 невелика. Это и позволяет установить причину неоправданно больших скачков некоторых параметров от итерации к итерации. Следует отметить, что в ряде случаев плохая обусловленность, вызываемая причинами 1 и 2, не мешает получить решение обратной спектральной задачи, если применялось подавление больших скачков параметров путем удвоения диагонали на каждой итерации. При этом, однако, на последней итерации погрешности плохо обеспеченных параметров остаются большими, несмотря на близость всех сравниваемых частот к экспериментальным. Если же действует причина 3, решение задачи, как правило, не удается получить. В большинстве случаев плохой обусловленности, вызываемой причинами 1 и 2, вообще удается избежать, если перед постановкой обратной спектральной задачи распечатывать производные от всех квадратов частот молекулы по параметрам, которые предполагается варьировать. По знакам и абсолютным значениям полученной матрицы легко судить, какие из элементов матрицы $\bar{A}A$ могут оказаться большими или малыми в зависимости от выбора тех или иных частот для сравнения с экспериментальными. В некоторых случаях в матрице производных наглядно проявляются и зависимости между сравниваемыми частотами.

Вопрос о возможности введения и физическом смысле параметров матрицы U , относящихся к зависимым координатам, рассмотрен в работах [1, 8]. Здесь же отметим, что формально при решении с помощью данной программы обратной спектральной задачи параметры, описывающие зависимые координаты, находятся так же, как и для независимых координат. Однако поведение таких параметров в ходе решения обратной задачи может отличаться от остальных. В частности, значения нескольких параметров, относящихся к группе зависимых координат, могут значительно меняться от итерации к итерации, не вызывая при этом заметного изменения частот, связанных с данной группой координат. Как правило, такие параметры находятся с большими погрешностями.

Нахождение единственного решения обратной спектральной задачи значительно облегчается, если заданы пределы возможных изменений варьируемых параметров. В описываемой программе предусмотрено введение в машину информации о возможных пределах измене-

ний параметров. Получив значение $\|\Delta x\|_k$ в k -й итерации, программа проверяет, попадают ли текущие значения параметров $\|x\|_{k-1} + \|\Delta x\|_k$ в заданные пределы. Если какой-либо из параметров выходит за указанные пределы, программа изменяет данное Δx_i так, что текущее значение x приобретает ближайшее предельное значение. Это позволяет обнаруживать и устранять большие скачки параметров до их внесения в матрицу U . Опыт показывает, что информация о пределах является действенным средством логического контроля постановки и хода решения обратной спектральной задачи.

§11.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Вычисление интенсивностей в ИК спектрах молекул выполняется в рамках полуэмпирической теории, что требует ввода в машину набора электрооптических параметров молекулы - дипольных моментов связей и производных от них по всем естественным колебательным координатам. Эти параметры должны в свою очередь определяться через экспериментально наблюдаемые интенсивности полос поглощения данной молекулы или ряда родственных молекул. Задача определения электрооптических параметров молекулы имеет и самостоятельное значение, так как они подобно силовым постоянным отражают особенности распределения электронной плотности в молекуле.

Задача определения электрооптических параметров из экспериментально измеренных абсолютных интенсивностей в ИК спектре молекул (обратная электрооптическая задача) может быть решена алгебраически для малых высокосимметричных молекул на основе выражений

$$A_i = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 = a_x^2 + a_y^2 + a_z^2, \quad (11.5)$$

$$a_x = \{e_x\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] \|l\|_i + \{\mu\} \|\sigma \Delta r_x\| - \{\mu\} \|\sigma e_x l\|_i \quad (11.6)$$

(для проекций на оси y и z формулы аналогичны), A_i - интенсивность полосы ИК спектра, соответствующая изменению нормальной координаты Q_i . Написана программа, рассчитывающая значения коэффициентов при электрооптических параметрах в выражении (11.6). Пользуясь этими данными, можно составить систему уравнений для определения электрооптических параметров.

Анализ особенностей постановки и решения обратной электрооптической задачи на основе выражений (11.5) и (11.6) приведен в работах [4, 8]. Там же приведены результаты решения задачи для некоторых молекул, полученные таким методом.

Для крупных многоатомных молекул произвольной симметрии практически невозможно проанализировать выражение (11.6) с целью получения системы уравнений для вычисления элементов матриц $\{\mu\}$ и $[\partial \mu / \partial q]$. В таком случае удовлетворительная совокупность элек-

трооптических параметров может быть получена методом их вариации. Однако этот метод непроеизводителен, так как подгонка электрооптических параметров требует многократного вычисления интенсивностей в ИК спектре на ЭЦВМ, пока расчетные интенсивности не приблизятся к экспериментальным. Поиск наилучшего приближения ведется почти вслепую, что приводит к большим затратам труда исследователя и к большому расходу машинного времени.

В работах [49, 50] описан опыт решения обратной электрооптической задачи в ряду малых родственных молекул на ЭЦВМ с помощью метода наименьших квадратов. Было показано, что с помощью этого метода удается в рамках валентно-оптической теории получить наборы электрооптических параметров, общих для ряда изотопных модификаций хлорзамещенных метана. Обнаружено в полном соответствии с общим анализом характера задачи, что метод наименьших квадратов в применении к данной задаче дает различные решения в зависимости от различных начальных приближений $\{\mu\}$ и $[\partial\mu/\partial q]$.

Опыт решения задачи уточнения силовых постоянных молекулы по ее экспериментально измеренным частотам (обратная механическая задача) позволил надеяться, что и для больших многоатомных молекул обратная электрооптическая задача может быть решена с помощью метода наименьших квадратов на электронно-вычислительной машине при разумной постановке задачи.

В настоящей работе принята следующая постановка обратной электрооптической задачи. Пусть имеется крупная органическая молекула или ряд таких родственных молекул. Известно начальное приближение системы электрооптических параметров. Например, фрагменты исследуемых соединений могут быть изучены заранее как самостоятельные малые молекулы, и их электрооптические параметры могут составить начальное приближение системы электрооптических параметров крупных молекул. Требуется уточнить систему электрооптических параметров так, чтобы сумма квадратов отклонений расчетных абсолютных интенсивностей от экспериментальных была минимальной. При этом также потребуем, чтобы в ходе решения задачи варьируемые электрооптические параметры изменялись в заранее заданных, сравнительно не широких пределах, выбираемых исследователем на основании дополнительных физических соображений.

Последнее требование, как показывает опыт решения обратной механической задачи, является очень важным и позволяет практически устранить принципиальную многозначность решения подобной нелинейной задачи. Многие атомные группы входят в различные органические соединения почти аддитивно, так что их внутренние параметры изменяются лишь в определенных пределах при переходе от одного соединения к другому. В то же время характер изменения внутренних параметров аддитивных групп как раз и представляет интерес для исследователя при изучении определенного ряда соединений. Очевидно, приведенная выше постановка обратной электрооп-

тической задачи соответствует указанным требованиям. Что же касается электрооптических параметров новых связей, которые возникают при соединении аддитивных групп друг с другом, то они могут быть определены таким методом заново, если для них оставить сравнительно широкие пределы изменения. С алгебраической точки зрения наложение ограничений на пределы изменения параметров эквивалентно увеличению числа независимых уравнений, из которых определяются электрооптические параметры.

Для решения обратной электрооптической задачи написана программа, являющаяся продолжением описанного комплекса программ для решения задач о колебаниях многоатомных молекул. Программа рассчитана на уточнение не более 50 варьируемых электрооптических параметров одновременно в ряду родственных молекул, которых может быть не более 6. Из всей совокупности расчетных интенсивностей молекул ряда с экспериментальными могут сравниваться не более 100. В зависимости от типа симметрии каждая молекула ряда может содержать до 52 атомов.

Решение задачи полностью автоматизировано и ведется по следующей схеме. Для каждой из молекул ряда решается прямая задача расчета частот, форм колебаний и интенсивностей в ИК спектре. Кроме того, для каждой молекулы вводятся в условной записи матрицы $\partial/\partial x\{\mu\}$ и $\partial/\partial x[\partial\mu/\partial q]$. Эти матрицы записываются следующим образом. Варьируемым элементам матриц $\{\mu\}$ и $[\partial\mu/\partial q]$ исследователь присваивает номера так, что некоторая совокупность физически эквивалентных элементов получает одинаковый номер. Нумерация варьируемых параметров сквозная во всех матрицах исследуемого ряда молекул. В машину вводятся номера строк и столбцов тех элементов матриц $\{\mu\}$ и $[\partial\mu/\partial q]$, где стоит варьируемый параметр и номер этого параметра. Для машины это является указанием, что производная соответствующего элемента матрицы по данному параметру равна единице, а по всем остальным параметрам она равна нулю. Также вводится строка порядковых номеров интенсивностей данной молекулы, которые будут сравниваться с экспериментальными. Результаты решения прямой задачи и матрицы $\partial/\partial x\{\mu\}$ и $\partial/\partial x[\partial\mu/\partial q]$ для каждой молекулы последовательно накапливаются на магнитной ленте. Затем вводится информация о постановке обратной электрооптической задачи. Задается предельно возможное число итераций, точность решения, начальные значения и пределы изменений варьируемых параметров, а также вводятся экспериментальные интенсивности.

Пользуясь накопленной информацией, машина составляет систему уравнений

$$A_{i3} - A_i = \sum_{j=1}^M \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \Delta x_j \quad (i = 1, \dots, N), \quad (11.7)$$

которую решает по методу наименьших квадратов. В формуле (11.7) A_{i3} - экспериментальное значение интенсивности; Δx_j - искомая поправка к j -му варьируемому параметру. Должно быть $N > M$. Яко-

биан системы в соответствии с (11.5) и (11.6) рассчитывается следующим образом:

$$\frac{\partial A_i}{\partial x_j} = 2a_x \frac{\partial a_x}{\partial x_j} + 2a_y \frac{\partial a_y}{\partial x_j} + 2a_z \frac{\partial a_z}{\partial x_j},$$

где a_x, a_y, a_z подсчитываются по формуле (11.6), а

$$\frac{\partial a_x}{\partial x_j} = \{e_x\} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] \|l\|_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \{\mu\} \|\sigma \Delta r_x\| - \frac{\partial}{\partial x_j} \{\mu\} \|\sigma e_x l\|_i.$$

Поправки $\|\Delta x\|$ добавляются к текущим значениям варьируемых параметров $\|x\|$. Если какой-либо из параметров выходит за указанные ему пределы изменения, найденное решение отменяется и ищется новое по методу Левенберга (диагональ матрицы нормальных уравнений удваивается). Это дает уменьшенный шаг изменения всей совокупности $\|x\|$. Если и после этого какие-то из параметров выходят за свои пределы изменения, им присваиваются соответствующие предельно допустимые значения. Установленная окончательно совокупность поправок к варьируемым параметрам $\|x\|$ прибавляется к совокупности текущих значений и вносится в матрицы $\{\mu\}$ и $[\partial \mu / \partial q]$. С исправленными матрицами рассчитываются новые интенсивности. Подсчитывается величина

$$F = \sum_{i=1}^N |A_{i3} - A_i|^2,$$

которая необходима для расчета погрешностей определения параметров. Если $|F_k - F_{k-1}| < \epsilon$ или достигнуто заданное число итераций, выдается решение задачи ($\|x\|$, расчетные интенсивности, F), иначе итерационный процесс продолжается.

Совокупность погрешностей варьируемых параметров находится по формуле

$$\delta x_i = \sqrt{(\tilde{J} J)^{-1}_{ij} \frac{F}{N-M}},$$

где J - якобиан системы (11.7).

Приведем два примера задач, решенных с помощью данной программы. В отладочном примере была использована модель пропилена C_3H_6 , описанная в [11]. Все ненулевые электрооптические параметры были изменены на $\pm 20\%$, и программе было предложено подогнать полученные интенсивности под первоначальные расчетные интенсивности. Задача была решена при $F=0$. Это говорит о том, что процесс решения задачи не вносит дополнительной дисперсии в совокупность $\|A\|$ по сравнению с экспериментальной дисперсией.

Второй пример дает представление об устойчивости решения задачи. С помощью описанной программы в нескольких вариантах решена задача определения пяти (или шести, поскольку использовались зависимые координаты) электрооптических параметров этилена C_2H_4 и его дейтерозамещенных C_2D_4 , транс- и цис- $C_2H_2D_2$. Эта задача является трудной с теоретической точки зрения, так как этилен

C_2H_4 имеет лишь пять активных в ИК спектре частот, а добавление изотопных модификаций, как показано в [8], не дает в данном случае новых независимых уравнений для определения электрооптических параметров. Таким образом, система уравнений (11.7) могла оказаться плохо обусловленной. Представляет интерес исследовать устойчивость решения обратной электрооптической задачи в нескольких вариантах задания варьируемых параметров и доступных задаче интенсивностей различных совокупностей изотопных модификаций этилена.

Для расчета интенсивностей полос поглощения в спектрах этилена и дейтероэтиленов геометрические параметры модели были взяты из [5], силовые постоянные - после их уточнения методом решения обратной спектральной задачи [51]. Варьировались следующие электрооптические параметры, относящиеся к связям $CH(q)$ и углам $HCH(\alpha)$ и $HCC(\beta)$: 1) μ ; 2) $\partial \mu / \partial q$; 3) $\partial \mu / \partial q'$; 4) $\partial \mu / \partial \alpha$; 5) $\partial \mu / \partial \beta$; 6) $\partial \mu / \partial \beta'$.

Здесь штрихами отмечены координаты, ближайшие к связи с моментом μ , но не включающие эту связь. Начальные значения варьируемых параметров и пределы, в которых варьировались параметры, приведены в табл. 2.

Решение задачи было получено в трех вариантах. В первом варианте в задаче участвовали молекулы C_2H_4 и C_2D_4 . Это давало 10 интенсивностей, которые можно было сравнивать с экспериментом (остальные частоты неактивны в ИК спектрах по правилам отбора). Варьировались первые пять параметров без ограничений на пределы изменения.

Во втором варианте в задачу были включены молекулы C_2H_4 , C_2D_4 , транс- $C_2H_2D_2$, что дало 16 интенсивностей для сравнения с экспериментом. Варьировались первые пять параметров без ограничений на изменения параметров.

В третьем варианте в задачу были включены все четыре изотопные модификации этилена и 26 интенсивностей сравнивались с экспе-

Таблица 2

Электрооптические параметры этилена в трех вариантах решения обратной электрооптической задачи

Номер	Начальное значение	Предел		Вариант		
		нижний	верхний	1	2	3
1	0,70	0,30	0,9	0,56	0,59	0,59
2	0,53	0,30	0,9	0,61	0,61	0,63
3	0,10	0,01	0,2	0,083	0,085	0,094
4	0,50	0,25	0,8	0,39	0,41	0,40
5	0,50	0,25	0,8	0,53	0,53	0,52
6	0	0	0,05	-	-	0,05

риментальными. Варьировались все шесть параметров в заданных пределах.

Была задана точность решения задачи $\epsilon = 0,0005$. В первых двух вариантах процесс решения сошелся после пяти итераций. В третьем варианте для достижения точности 0,0005 потребовалось 36 итераций (наблюдались небольшие колебания величины F вокруг среднего значения), хотя с точностью 0,005 процесс сошелся после семи итераций. Таким образом, для варьируемых параметров, действительно, система (11.7) оказывается слабо обусловленной, несмотря на наличие 26 экспериментальных интенсивностей, доступных для сравнения с расчетными. Плохая обусловленность системы (11.7) в этом случае объясняется тем, что в действительности среди 26 уравнений системы лишь пять являются независимыми. Тем не менее получено правильное решение для шести параметров благодаря тому, что ограничения на изменения параметров дополнили систему уравнений (11.7).

При решении задачи с шестью варьируемыми параметрами без ограничений на изменения параметров итерационный процесс не сходится вообще, что является естественным в свете сказанного выше о роли ограничений на изменения параметров.

Из табл. 2 видно, что во всех трех вариантах получается практически одинаковое решение, следовательно, даже в таком неблагоприятном случае решение задачи обладает достаточной устойчивостью. Величина F/N , дающая меру дисперсии рассчитанных интенсивностей, также одинакова во всех трех вариантах и равна 0,07.

Обратная электрооптическая задача для нахождения параметров КР света также может быть поставлена в двух вариантах. В первом варианте предполагается, что электрооптические параметры молекулы вообще неизвестны. Требуется определить эти параметры на основе наблюдаемых интенсивностей в спектре данного соединения.

Эта задача может быть решена только для весьма симметричных молекул, поскольку для них характерны особенно простые выражения для инвариантов b^2 и g^2 . Например, нередки случаи, когда асимметрия тензора g^2 определяется квадратом одного единственного недиагонального компонента тензора. В этом случае на основании формул (10.13), (10.14) можно составить уравнения, связывающие наблюдаемые интенсивности с компонентами тензора (a') . Чтобы из этих уравнений найти неизвестные электрооптические параметры, необходимо по формуле (10.12) рассчитать коэффициенты, стоящие при неизвестных электрооптических параметрах. Эти коэффициенты определяются геометрией молекулы и формами ее колебаний, поэтому могут быть рассчитаны совершенно автоматически после решения механической задачи на ЭВМ. Написана программа, которая рассчитывает коэффициенты при заданных электрооптических параметрах в выражении (10.12). Пользуясь этими коэффициентами, можно составить систему линейных уравнений относительно неизвестных электрооптических параметров. Правые части этих уравнений будут определяться по формулам (10.13), (10.14). Далее система уравнений решается с помощью ЭВМ.

В такой постановке обратная электрооптическая задача не может быть решена для произвольных молекул, поскольку в общем случае b^2 и g^2 сложным образом связаны с компонентами тензора (a') , что не позволяет свести задачу к системе линейных уравнений.

Для произвольных молекул характерен второй вариант постановки обратной электрооптической задачи, когда имеется набор параметров, апробированный на простых молекулах, являющихся фрагментами исследуемой молекулы. Тогда можно потребовать такого уточнения начальной системы параметров, чтобы добиться наилучшего согласия между расчетными и наблюдаемыми интенсивностями в спектре соединения. Здесь есть полная аналогия с расчетной схемой уточнения параметров на основе ИК спектра, хотя расчетные формулы получаются более сложными.

Мы не пользовались вторым вариантом постановки обратной задачи для параметров КР, поскольку еще не найдены надежные наборы электрооптических параметров для достаточно большого числа фрагментов сложных молекул.

ГЛАВА 12

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРОВ

§12.1. ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ БИБЛИОТЕКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАГМЕНТОВ. ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ УРАВНЕНИЙ В НУЛЕВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

В работах [10,52-55] показано, что анализ колебательных спектров полимеров может быть выполнен с высокой точностью путем формирования кинематических и силовых матриц специального вида, отражающего периодичность структуры макромолекул. Частоты и формы колебаний находятся решением полученного векового уравнения в два этапа: сначала задача решается в нулевом приближении, когда учитывается только симметричная часть матриц взаимодействий между звеньями полимерной цепи, а затем выполняется переход к первому приближению, в котором по методу возмущений учитываются наиболее сильные взаимодействия из отброшенной антисимметричной части. Важно, что указанная методика расчета одинаково хороша и для бесконечных периодических цепей и для цепочек конечных размеров, что позволяет анализировать спектры реальных полимеров.

В работе [56] было осуществлено дальнейшее развитие техники и методики расчета ИК спектров полимеров и доведение этой методики до такого состояния, чтобы она стала рабочим инструментом в руках спектроскопистов.

Для достижения этой цели было необходимо разработать новые сервисные программы, которые сняли бы с исследо-

вателя значительный объем работы по формированию колебательного уравнения, усовершенствовать технику расчета интенсивностей в ИК спектрах полимеров и методику построения теоретических спектральных кривых ИК поглощения полимеров.

Матрицы кинематических и силовых коэффициентов регулярной полимерной цепи, в которой можно пренебречь взаимодействиями колебательных координат несоседних звеньев, имеют вид

$$T_N = \begin{bmatrix} T_1 & \theta \\ \tilde{\theta} & T_1 \end{bmatrix}, \quad U_N = \begin{bmatrix} U_1 & \omega \\ \tilde{\omega} & U_1 \end{bmatrix}, \quad (12.1)$$

где субматрицы T_1 и U_1 размера $n \times n$ относятся к внутренним координатам повторяющегося мономерного звена, а субматрицы θ и ω описывают взаимодействия колебательных координат соседних звеньев. Для того чтобы на ЭВМ была решена задача о колебаниях полимерной цепи, состоящей из N звеньев, достаточно сформировать субматрицы T_1 , U_1 , θ и ω . Для этого целесообразно воспользоваться преимуществами фрагментарного метода расчета колебаний молекул, автоматически обеспечивающего такую форму колебательного уравнения для димерного участка исследуемой цепи, которая может быть непосредственно воспринята специализированными полимерными программами.

Методика и техника расчета колебаний полимерной цепи выглядят следующим образом. Вначале с помощью описанных выше программ создается и решается колебательное уравнение мономерного звена будущей полимерной цепи. Полимерная специфика здесь проявляется только в том, что модель мономерного звена должна содержать одну лишнюю валентную связь, а именно ту, которой данное звено будет соединяться с предыдущим звеном. После того, как система молекулярных параметров такого звена задана, оно вносится в машинную библиотеку фрагментов. Затем с помощью программы фрагментарного расчета ФОКУС создается колебательное уравнение димерного участка исследуемой цепи. Для этого мономерный фрагмент вызывается из библиотеки в оперативную память и к нему подшивается через общую валентную связь еще один экземпляр этого же мономерного фрагмента. В силу особенностей программы ФОКУС при этом лишняя координата растяжения общей связи во втором экземпляре фрагмента автоматически отбрасывается. Матрицы кинематических и силовых коэффициентов димерного участка имеют вид

$$T_2 = \begin{bmatrix} T_1' & \theta' \\ \tilde{\theta}' & T_1 \end{bmatrix}, \quad U_2 = \begin{bmatrix} U_1' & \omega' \\ \tilde{\omega}' & U_1 \end{bmatrix},$$

где T_1 и U_1 полностью эквивалентны этим же субматрицам в формуле (12.1), а субматрицы θ' и ω' отличаются от субматриц θ

и ω наличием дополнительной строки, относящейся к лишней координате связи, имеющейся в системе координат первого мономерного фрагмента. Номер этой координаты после сшивания фрагментов остается в памяти машины, что позволяет совершенно автоматически вырезать из матриц T_2 и U_2 нужные субматрицы и отправить их на хранение во внешнюю память. Это и выполняет вспомогательная программа ВЫБОР, которая не требует никаких исходных данных, кроме имени димера, под которым он записан во внешней памяти после работы программы ФОКУС.

Заметим, что уравнение димера совершенно необязательно подвергать диагонализации, если предыдущие исследования позволили выяснить, как должны быть подправлены силовые и электрооптические параметры полученного димера, чтобы они полностью соответствовали параметрам димерного участка полимерной цепи. В этом случае не требуется больших затрат машинного времени, поскольку программы ФОКУС и ВЫБОР работают очень быстро, независимо от размеров сшиваемых мономерных звеньев. Коррекция уравнения димера, если необходимо, выполняется также достаточно быстро.

Таким образом, на магнитной ленте мы имеем субматрицы T_1 , U_1 , θ и ω , а также матрицы электрооптических параметров димерного участка цепи. Кроме того, запоминается матрица поворота направляющих векторов второго мономерного участка относительно первого участка. Эта матрица автоматически формируется программой ФОКУС, позволяющей при сшивании двух фрагментов задавать произвольный поворот второго фрагмента относительно первого вокруг их общей связи. Это позволяет моделировать спиральные цепи с любым шагом спирали. Матрица поворота нужна при расчете интенсивностей ИК поглощения полимера.

Все изложенное показывает, что метод фрагментарного расчета по своей сути естественно учитывает специфику колебательного уравнения регулярной полимерной цепи. Это сразу освобождает исследователя от затрат энергии на выполнение многих подготовительных операций. Сейчас требуется лишь, чтобы исследователь продумал системы молекулярных параметров мономерного участка цепи, задал нужный способ стыковки двух одинаковых фрагментов и заказал коррекцию полученного уравнения димера, если это необходимо. Поскольку расчету полимера обычно предшествует большая методическая работа с родственными низкомолекулярными соединениями, отмеченные выше операции по формированию уравнения для полимера не могут сколько-нибудь затруднить исследователя.

После того, как на магнитной ленте программой ВЫБОР созданы нужные субматрицы, вступают в действие специальные полимерные программы ПНПТР и ПНПУQ (полимер в нулевой приближении, диагонализация матриц T_p и U_q). Только для первой из них нужно готовить исходные данные. Вводится размер цепи N и сведения, для каких величин s надо рассчитывать колебания цепи (s - кван-

товое число, количество пучностей стоячей волны, охватывающей всю цепь, как определено на с. 35 книги [10]). Можно затребовать, чтобы пробегались все значения $s = 1, 2, \dots, N$, но можно задать список или цикл его изменения. Программы ПНПТР и ПНПУQ выполняют для заданных s последовательную диагонализацию матриц

$$T_s = T_1 + \cos \frac{s\pi}{N+1} (\theta + \tilde{\theta}), \quad U_s = U_1 + \cos \frac{s\pi}{N+1} (\omega + \tilde{\omega}),$$

а также вычисляют формы колебаний L_s и матрицы L_{ps} перехода к импульсам, сопряженным координатам нулевого приближения. При переходе от одного s к другому программа ПНПУQ следит за тем, чтобы порядок следования рассчитанных частот не менялся. Для этого только что рассчитанные частоты и формы колебаний сравниваются с частотами и формами предыдущего s и выстраиваются в таком порядке, чтобы в соседних блоках, соответствующих различным s , формы колебаний для частот одинакового номера были бы близкими. Частоты одинакового номера составляют частотную ветвь. Таким образом, процесс поддержания порядка следования частот в блоках с различными s позволяет при расчете получать сразу частотные ветви и видеть, как сильно изгибается частотная ветвь, соответствующая определенной форме колебаний.

§12.2. РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИК СПЕКТРАХ ПОЛИМЕРОВ

Далее с помощью программы ИКЦБК (ИК спектр цепи без концевых групп) можно рассчитать абсолютные интенсивности в ИК спектре полимера, исходя из точной формулы теории интенсивностей, приведенной ниже. Эта формула позволяет получить значения интенсивностей, полностью учитывающих особенности движения атомов в рамках нулевого приближения теории колебаний конечной полимерной цепи. Программа ИКЦБК почти не требует ввода исходных данных, так как после работы программы ФОКУС на магнитной ленте сохраняются матрицы дипольных моментов связей и их производных по естественным координатам димерного участка цепи. При этом форма указанных матриц такова, что они могут быть совершенно естественно использованы новой программой. Для программы необходимо только указать список тех s , для которых требуется рассчитать интенсивности. Наиболее трудоемкой операцией при расчете интенсивностей в ИК спектре полимера является суммирование вкладов отдельных звеньев в изменение полного дипольного момента цепи, если цепь свернута в спираль. В описываемой программе используется то, что после фрагментарного расчета в машине остается матрица поворота любых векторных величин второго звена относительно первого звена. Поскольку в полимерной спирали угол поворота между соседними звеньями сохраняется неизменным, можно воспользоваться различными степенями указан-

ной матрицы и получить векторную сумму всех вкладов в изменение дипольного момента цепи.

Покажем, какой получается рабочая формула для расчета интенсивности i -го колебания при заданном s периодической цепи. Будем исходить из формулы (10.9) и применим ее к конечной периодической цепи, как к обычной молекуле. Для длинной цепи неудобно иметь дело со смещениями всех ее атомов, поэтому выразим разности смещений атомов $\Delta \underline{r}$ через элементы матрицы \underline{B} и матрицу Δ . Прямоугольная матрица Δ имеет строки, соответствующие связям молекулы, и столбцы, соответствующие атомам, причем в каждой строке элемент, отвечающий номеру атома начала связи, равен -1 , а элемент, отвечающий номеру атома конца связи, равен 1 . Остальные элементы матрицы Δ — нулевые. Перейдем от величин $1/s$ к обратным длинам связей σ . Заметим также, что слагаемое $\{\mu\} \|\underline{e}\sigma\|_i$ удобно объединить со слагаемым $\{\epsilon\} [\partial\mu/\partial q] \|\underline{l}\|_i$. Для этого сформируем вместо матрицы $[\partial\mu/\partial q]$ матрицу $[\partial\mu/\partial q]'$, в которой элементы, соответствующие производной дипольного момента связи по координате растяжения этой же связи, заменены на разности $(\partial\mu/\partial q) - \mu\sigma$. С учетом всего сказанного формула (10.9) приобретает вид

$$(\partial\mu/\partial Q_i)^s = \{\epsilon\} [\partial\mu/\partial q]' \|\underline{L}_q^s\|_i + \{\sigma\mu\} \Delta \epsilon \underline{B} \|\underline{L}_p^s\|_i, \quad (12.2)$$

где ϵ — диагональная матрица обратных масс молекулы. Первое слагаемое в этой формуле будем называть валентным членом, второе — деформационным.

Учтем теперь периодичность полимерной цепи и особенности фрагментарного способа получения колебательного уравнения полимера.

С этой целью распишем все матрицы, входящие в формулу (12.2), по блокам, нумеруя блоки в соответствии с нумерацией звеньев цепи:

$$\{\underline{e}\} = \left\{ \begin{bmatrix} \underline{e}_1 & \underline{e}_2 & \underline{e}_3 & \dots \end{bmatrix} \right\}$$

(в общем случае все \underline{e}_r здесь различны, если цепь имеет спиральную структуру; только для цепи, полученной простой трансляцией звена, $\underline{e}_1 = \underline{e}_2 = \underline{e}_3 = \dots$);

$$\{\sigma\mu\} = \left\{ \begin{bmatrix} \sigma\mu_1 & \sigma\mu_1 & \sigma\mu_1 & \dots \end{bmatrix} \right\};$$

$$\|\underline{L}_q^s\|_i = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \begin{bmatrix} \sin \frac{s\pi}{N+1} \\ \sin \frac{2s\pi}{N+1} \\ \vdots \\ \sin \frac{Ns\pi}{N+1} \end{bmatrix} \times \|\underline{l}^s\|_i, \quad (12.3)$$

($\|l_p^s\|_i$ - столбец форм блока s в координатах нулевого приближения; \times - символ прямого кронекерова произведения матриц);

$$\|L_p^s\|_i = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \begin{bmatrix} \sin \frac{s\pi}{N+1} \\ \sin \frac{2s\pi}{N+1} \\ \vdots \\ \sin \frac{Ns\pi}{N+1} \end{bmatrix} \times \|l_p^s\|_i \quad (12.4)$$

($\|l_p^s\|_i$ - столбец импульсов блока s , сопряженных координатам нулевого приближения);

$$\left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right]' = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial q_2} & \dots & \dots \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial q_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial q_2} & \dots \\ & \frac{\partial \mu_2}{\partial q_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial q_2} & \dots \end{bmatrix} \quad (12.5)$$

$$\Delta = \begin{bmatrix} \boxed{\begin{matrix} \Delta_{01} & \Delta_{11} \\ 0 & \Delta_{21} \end{matrix}} & \Delta_{11} \\ & \Delta_{21} & \Delta_{11} \end{bmatrix} \quad (12.6)$$

$$\epsilon \tilde{B} = \begin{bmatrix} \epsilon_0 \tilde{B}_{01} & 0 \\ \epsilon_1 \tilde{B}_{11} & \epsilon_1 \tilde{B}_{12} \\ & \epsilon_2 \tilde{B}_{22} & \epsilon_2 \tilde{B}_{23} \\ & & \epsilon_3 \tilde{B}_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{здесь } \epsilon_1 \tilde{B}_{11} \neq \epsilon_2 \tilde{B}_{22}, \text{ если цепь имеет спиральную структуру}).$$

Во всех предыдущих выражениях пунктиром обведены те субматрицы, которые остаются в машине в готовом виде в результате формирования колебательного уравнения димера из двух одинаковых фрагментов (матрица Δ формируется в результате просмотра матрицы \tilde{B}). Задача теперь и заключается в том, чтобы выразить изменение дипольного момента всей цепи через эти готовые субматрицы первого димерного участка цепи. Информация, содержащаяся в готовых субматрицах, избыточна. Для скалярных матриц это видно непосредственно, а для векторных очевидно $\epsilon_2 = M \epsilon_1$, $\epsilon_2 \tilde{B}_{22} = M \epsilon_1 \tilde{B}_{11}$, где M - матрица поворота второго мономерного фрагмента при подшивании его к первому фрагменту. Эта матрица также

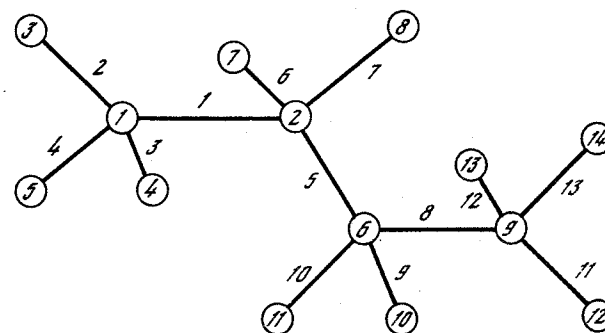


Рис. 20. Нумерация атомов и связей димерного участка цепи типа полиэтилена

хранится в машине после формирования уравнения димера. Избыточность информации оказывается полезной с точки зрения построения программ, так как позволяет более удобно организовать процесс программирования.

Обратим теперь внимание на то, что в силу особенностей фрагментарного способа формирования колебательного уравнения димера субматрицы первого и второго звеньев в этом уравнении имеют не вполне эквивалентную структуру, что необходимо учитывать при построении программы расчета интенсивностей. Поясним это на примере. Пусть необходимо рассчитать цепь типа полиэтилена $[-CH_2-CH_2-]_N$. На рис. 20 показана нумерация атомов димера, полученного с помощью программы ФОКУС. Атомы 1-8 относятся к первому звену, атомы 9-14 - ко второму звену. Ограничимся рассмотрением координат растяжений связей, нумерация которых также представлена на рисунке. Координаты q_1-q_7 относятся к первому звену, координаты q_8-q_{13} - ко второму. В библиотеке фрагментов с целью получения димера должен быть приготовлен фрагмент, полностью соответствующий первому звену димера. При сшивании димера из двух таких фрагментов атомы 3, 1 второго экземпляра фрагмента наложатся на атомы 2, 6 первого экземпляра этого фрагмента, при этом координата q_2 второго экземпляра фрагмента будет отброшена вместе с ненужными атомами 3, 1 этого фрагмента. В результате и получается, что в готовом уравнении первое звено димера содержит на два атома и на одну связь больше, чем второе звено. Мы не можем при формировании димера отбросить координату q_2 первого звена, так как получится несвязная структура: атом 3 будет входить в координаты изменения угла α_{21} , но не будет связан с остальными атомами координатой растяжения связи. Поэтому при построении программы расчета интенсивностей нужно учесть, что на самом деле в расположенных по блокам матрицах периодически повторяются блоки, относящиеся ко второму звену, а блоки первого звена имеют большие размеры, чем остальные. В записи по блокам матриц Δ и $\epsilon \tilde{B}$ это учтено в явном виде. Субматрицы Δ_{01} и $\epsilon_0 \tilde{B}_{01}$ как раз и относятся к тем двум атомам пер-

вого звена, которые должны были бы в уравнении бесконечной цепи относиться к "предпервому" звену. При построении программ расчета интенсивностей строками $\epsilon_0 \tilde{B}_{01}$ и столбцами Δ_{01} можно пренебречь, тогда структура всех блочных матриц станет идеальной периодической. Однако мы решили учесть эти субматрицы в программе, чтобы не снижать точности расчета сравнительных коротких цепей. В субматрицах $\{\underline{e}_1\}$, $\partial\mu_1/\partial q_1$ и $\partial\mu_1/\partial q_2$ лишние элементы должны быть вычеркнуты.

Теперь можно записать формулу для $(\partial\mu/\partial Q_i)^s$ полимерной цепи, учтя в выражении (12.2) блочную структуру всех матриц

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_i}\right)^s &= \sqrt{\frac{2}{N+1}} \left(\sum_{r=1}^N \sin \frac{rs\pi}{N+1} M^{r-1} \{\underline{e}_1\} \left[\frac{\partial\mu_1}{\partial q_1} \right]^r + \right. \\ &+ \sum_{r=2}^N \sin \frac{(r-1)s\pi}{N+1} M^{r-1} \{\underline{e}_1\} \left[\frac{\partial\mu_2}{\partial q_1} \right]^r + \\ &+ \left. \sum_{r=1}^{N-1} \sin \frac{(r+1)s\pi}{N+1} M^{r-1} \{\underline{e}_1\} \left[\frac{\partial\mu_1}{\partial q_2} \right]^r \right) \| l^s \|_i + \\ &+ \sqrt{\frac{2}{N+1}} \{ \sigma\mu_1 \} \left(\Delta_{01} \epsilon_0 \tilde{B}_{01} \sin \frac{s\pi}{N+1} + \sum_{r=1}^N \Delta_{11} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{11} \sin \frac{rs\pi}{N+1} + \right. \\ &+ \sum_{r=1}^{N-1} \Delta_{21} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{11} \sin \frac{rs\pi}{N+1} + \\ &+ \left. \sum_{r=1}^{N-1} (\Delta_{11} + \Delta_{21}) M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{12} \sin \frac{(r+1)s\pi}{N+1} \right) \| l_p^s \|_i. \quad (12.7) \end{aligned}$$

По этой формуле и выполняется расчет интенсивностей в ИК спектре полимерной цепи.

Расчетные интенсивности хранятся на магнитной ленте и могут быть использованы для построения спектральной кривой ИК поглощения полимера с помощью программы CURVE. Для этого нужно ввести информацию о полуширинах, которые следует приписать каждой элементарной полосе поглощения, соответствующей нормальному колебанию цепи. Эта задача облегчается тем, что при переходе от одного s к другому сохраняется порядок следования частот. Поэтому достаточно задать полуширины полос для первого из блоков (для первого из s). Программа сама сохраняет значение полуширины для всех частот данной частотной ветви. Каждой элементарной полосе поглощения ставится в соответствие гауссово распределение оптической плотности с рассчитанным значением интегральной интенсивности и с заданной полушириной. Полное спектральное распределение оптической плотности находится как сумма

гауссовых кривых. Затем полученная спектральная кривая пересчитывается в кривую поглощения и выдается на печать.

Программа CURVE обладает еще одной особенностью, а именно, она способна сложить все элементарные полосы поглощения полимера с элементарными полосами поглощения одной или нескольких молекул, рассчитанных на той же машине, и выдать на печать суммарную спектральную кривую поглощения физической системы, состоящей из смеси не взаимодействующих полимерных цепей и примесных молекул. Этим свойством можно воспользоваться для того, чтобы промоделировать в нулевом приближении влияние концевых групп на спектр полимера. Известно, что это влияние размывается по всей цепи полимера и не может быть сильным при большой длине цепи. Влияние же цепи на спектр концевой группы можно промоделировать, рассчитав фрагментарным способом спектр концевой группы, соединенной с одним мономерным звеном цепи. Суммарная спектральная кривая такой системы должна достаточно хорошо передавать в нулевом приближении спектр полимерной цепи с произвольными концевыми группами.

В этой связи возникал сложный методический вопрос: как получить информацию о полуширинах элементарных полос поглощения, входящих в сложные перекрытые полосы полимера. По-видимому, можно учесть наблюдения, сделанные при массовых расчетах спектральных кривых ИК поглощения низкомолекулярных алканов, алкенов и метилзамещенных бензола [37-44, 57]. Оказалось, что полуширины индивидуальных полос поглощения переносимы в определенных спектральных интервалах от молекулы к молекуле данного гомологического ряда для спектров, снятых в одинаковых условиях. Это положение для алканов и метилзамещенных бензола можно подтвердить данными из табл. 3 и 4 (данные получены при анализе спектров из [58]). Мы убедились, что данными таблицами можно пользоваться при априорных расчетах формы спектра более сложных родственных низкомолекулярных соединений.

Представляло большой интерес проверить, не окажутся ли работоспособными средние по интервалам полуширины из табл. 3 и 4 при расчете спектральных кривых полимеров со сходными структурными группировками. С целью такой проверки был выполнен расчет ИК спектров изотактических полистирола и полипропилена. Колебательные уравнения формировались из уравнений библиотечных фрагментов бутана, этана и бензола, как в работах [37-43]. Мы рассмотрели случай, когда цепь имеет малое число звеньев, и вид спектра, следовательно, особенно сложен. Для полистирола было взято шесть звеньев, а для полипропилена 12, что соответствует двум и четырем полным виткам этих цепей. После расчета частотных ветвей и интенсивностей в машину были введены полуширины для каждой из активных в ИК спектре частотных ветвей. Данные были взяты из табл. 3 и 4. На рис. 21 приведена полученная в расчете спектральная кривая полистирола в сравнении с экспериментальным спектром, позаимствованным из [59]. Из рис. 21 видно, что многие полосы в теоретическом спектре шире соответ-

Таблица 3
Величины полуширин полос ИК поглощения алканов (см⁻¹)

Соединение	Спектральный интервал, см ⁻¹					
	600-730	731-830	831-915	916-975	976-1074	1075-1120
Пропан	8	-	7	4	10	-
Бутан	8	-	-	4	-	-
Пентан	9	-	7	3	10	-
Гептан	8	3	7	3	15	40
Октан	9	3	7	-	13	35
Гекса- декан	8	3	7	4	10	35
Изобутан	-	4	12	4	-	-
Неопентан	8	-	7	-	15	-

Таблица 4
Величины полуширин полос поглощения метилзамещенных бензола (см⁻¹)

Соединение	Спектральный интервал, см ⁻¹						
	300-600	601-700	701-800	801-890	891-950	951-980	981-1000
Толуол	4	5	8	-	20	6	18
Паракси- лол	4	-	10	-	-	6	-
Ортоксилол	4	-	10	12	20	4	-
Мета- ксилол	4	5	10	20	34	6	18
Мезитилен	4	5	-	10	20	-	18
1,2,4,5- тетраме- тилбензол	4	5	10	10	-	5	-
1,2,3,5- тетраметил- бензол	4	3	-	13	20	6	18
1,2,3,4- тетраме- тилбензол	4	5	-	10	-	6	18
Пентаме- тилбензол	4	-	9	10	-	6	18
Гексаме- тилбензол	-	-	8	-	-	-	-

Спектральный интервал, см ⁻¹					
1121-1195	1196-1250	1251-1300	1301-1400	1401-1500	2500-3100
5	-	-	8	10	30
-	-	10	8	10	30
5	40	10	8	10	30
5	40	10	8	10	30
-	40	-	8	10	30
-	40	10	7	10	30
8	-	-	8	10	30
-	-	8	8	10	30

Спектральный интервал, см ⁻¹						
1001-1020	1021-1120	1121-1210	1211-1490	1491-1600	1601-1700	2800-3200
10	22	6	13	6	5	30
18	21	-	13	5	-	30
10	21	-	13	7	4	30
-	16	6	13	7	5	30
-	17	6	13	-	4	30
10	-	30	13	5	-	30
12	23	6	12	5	5	30
12	26	6	13	6	5	30
10	21	-	14	-	5	30
10	19	-	14	-	-	30

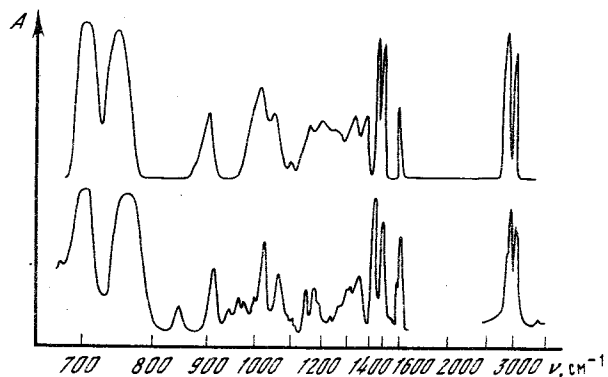


Рис. 21. Теоретический (вверху) и экспериментальный (внизу) ИК спектры полистирола

вующих полос экспериментального спектра. В то же время имеют полосы, формы которых в теоретическом и экспериментальном спектрах весьма близки. Анализ частотных ветвей показал, что совпадающие по форме полосы относятся к ветвям, почти полностью лишенным изгиба. Такие полосы совершенно нечувствительны к длине полимерной цепи. Полосы другого типа относятся к сильно изогнутым частотным ветвям и уширены за счет того, что для конечной цепи нарушаются правила отбора, характерные для бесконечной цепи. При увеличении длины цепи эти полосы, как показал расчет, становятся более узкими. Для полипропилена получены аналогичные результаты.

Таким образом, можно высказать предположение, что при теоретическом анализе ИК спектров полимеров следует пользоваться не только молекулярными параметрами, отработанными на низкомолекулярных соединениях, но и полуширинами полос поглощения этих соединений, если ИК спектры полимеров сняты в тех же условиях, что и спектры низкомолекулярных соединений.

§ 12.3. РАСЧЕТ СПЕКТРОВ КР ПОЛИМЕРОВ

При выводе формул для интенсивностей в спектрах КР полимеров будем исходить из формулы для производной тензора поляризуемости молекулы по нормальной координате. Для компоненты $x y$ формула имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{xy}}{\partial Q_i} = & \left(\{e_{1x}e_{1y}\} \left[\frac{\partial a_1}{\partial q} \right] + \{e_{2x}e_{2y}\} \left[\frac{\partial a_2}{\partial q} \right] + \{e_{3x}e_{3y}\} \left[\frac{\partial a_3}{\partial q} \right] \right) \|L_q\|_j + \\ & + \{a_1 e_{1y}\} \| \sigma \Delta r_x \|_j + \{a_1 e_{1x}\} \| \sigma \Delta r_y \|_j - 2 \{a_1 e_{1x} e_{1y}\} \| \frac{l}{s} \|_j - \\ & - \{a_2 (e_{1x} e_{2y} + e_{1y} e_{2x})\} \| \frac{(e_2 \Delta r)}{s} \|_j - \{a_3 (e_{1x} e_{3y} + e_{1y} e_{3x})\} \| \frac{(e_3 \Delta r)}{s} \|_j ; \end{aligned} \quad (12.8)$$

Для остальных компонент формулы можно получить простой перестановкой индексов.

Формула (12.8) удобна при расчете соединений, но применять ее к длинным периодическим цепочкам неудобно, так как трудно рассчитать для всех атомов длинной цепи декартовы смещения \underline{l} . Преобразуем предварительно формулу (12.8) так, чтобы разности смещений атомов валентных связей $\Delta \underline{r}$ выразились непосредственно через элементы матрицы \underline{B} и через матрицу Δ , которая была введена в предыдущем разделе.

Заметим также, что слагаемое $2 \{a_1 e_{1x} e_{1y}\} \|l/s\|_j$ удобно объединить со слагаемым $\{e_{1x} e_{1y}\} \| \frac{\partial a_1}{\partial q} \| \|L_q\|_j$, для чего введем матрицу $[\frac{\partial a_1}{\partial q}]'$, которая отличается от матрицы $[\frac{\partial a_1}{\partial q}]$ тем, что ее элементы, стоящие на пересечении строки, соответствующей какой-то связи, и столбца, соответствующего координате растяжения этой связи, определяются выражением $(\frac{\partial a_1}{\partial q}) - 2(a_1/s)$. С учетом этого преобразуем формулу (12.8), введя обратные длины связей σ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{xy}}{\partial Q_j} = & \left(\{e_{1x}e_{1y}\} \left[\frac{\partial a_1}{\partial q} \right]' + \{e_{2x}e_{2y}\} \left[\frac{\partial a_2}{\partial q} \right] + \{e_{3x}e_{3y}\} \left[\frac{\partial a_3}{\partial q} \right] \right) \|L_q\|_j + \\ & + \{a_1 e_{1y} \sigma\} \Delta \epsilon \bar{B}_x + \{a_1 e_{1x} \sigma\} \Delta \epsilon \bar{B}_y - \{a_2 \sigma (e_{2y} e_{1x} + e_{2x} e_{1y})\} \| \underline{e}_2 \| + \\ & + \{a_3 \sigma (e_{3y} e_{1x} + e_{3x} e_{1y})\} \| \underline{e}_3 \| \Delta \epsilon \bar{B} \| L_p \|_j . \end{aligned} \quad (12.9)$$

Здесь $[\underline{e}_2]$ и $[\underline{e}_3]$ — диагональные матрицы вторых и третьих направляющих векторов главных осей тензоров поляризуемостей валентных связей молекулы.

Первое слагаемое в формуле (12.9) будем называть валентным числом, а второе — деформационным. Названия эти условны, так как часть вклада, определяемого поворотами связей, мы для удобства включили в валентный член.

Длинная полимерная цепь может быть с тем же успехом описана формулой (12.9), что и малая молекула, однако периодичность структуры полимерной цепи позволяет придать этой формуле специальный вид, более удобный для расчета. Обратимся сначала к валентному члену, который состоит из трех слагаемых совершенно одинаковой структуры. Выпишем выражение для первого слагаемого, учитывая повторяемость звеньев полимера и блочный вид матрицы $[\frac{\partial a_1}{\partial q}]'$, который аналогичен виду матрицы $[\frac{\partial \mu}{\partial q}]'$ полимера:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2}{N+1}} \left(\sum_{r=1}^N \sin \frac{r s \pi}{N+1} \{M^{r-1} e_{1x} M^{r-1} e_{1y}\} \left[\frac{\partial a_1}{\partial q} \right]' \right)_{11} + \\ + \sum_{r=2}^N \sin \frac{(r-1) s \pi}{N+1} \{M^{r-1} e_{1x} M^{r-1} e_{1y}\} \left[\frac{\partial a_1}{\partial q} \right]'_{21} + \\ + \sum_{r=1}^{N-1} \sin \frac{(r+1) s \pi}{N+1} \{M^{r-1} e_{1x} M^{r-1} e_{1y}\} \left[\frac{\partial a_1}{\partial q} \right]'_{12} \right) \|l^s\|_j ; \end{aligned} \quad (12.10)$$

Здесь символом $M^{r-1}e_{1x}$ обозначена x -я компонента вектора $M^{r-1}e_1$ r -го звена. Индекс 1 означает, что в расчете участвует вектор 1-го главного направления тензора поляризуемости связи. Поскольку в выражении (12.10) участвуют только векторы 1-го звена цепи, мы не пользуемся никакими дополнительными индексами.

Для того чтобы получить весь валентный член формулы (12.9), необходимо добавить к выражению (12.10) аналогичные выражения для 2-х и 3-х главных направлений тензоров поляризуемостей связей.

Выпишем теперь выражение для деформационного члена формулы (12.9), для чего воспользуемся формулами (12.3)–(12.6) предыдущего раздела. Необходимо также учитывать все замечания, высказанные при обсуждении особенностей этих формул, связанных с фрагментарным способом получения колебательного уравнения димера. Выражение для деформационного члена записывается более удобно, если наряду с направляющими векторами главных осей связей первого звена, которые будем обозначать здесь $e_1^{(1)}, e_2^{(1)}, e_3^{(1)}$, воспользоваться имеющимися в машине векторами второго звена димера, которые будем обозначать, как $e_1^{(2)}, e_2^{(2)}, e_3^{(2)}$:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{2}{N+1}} \left(\{a_1 e_{1y}^{(1)}\} \sigma \Delta_{10} \epsilon_0 B_{01x} \sin \frac{s\pi}{N+1} + \sum_{r=1}^N \sin \frac{rs\pi}{N+1} \{a_1 M^{r-1} e_{1y}^{(1)}\} \sigma \times \right. \\ & \times \Delta M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{11x} + \sum_{r=1}^{N-1} \sin \frac{rs\pi}{N+1} \{a_1 M^{r-1} e_{1y}^{(2)}\} \sigma \Delta_{21} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{11x} + \\ & + \sum_{r=1}^{N-1} \sin \frac{(r+1)s\pi}{N+1} \{a_1 M^{r-1} e_{1y}^{(1)}\} \sigma \Delta_{11} + \{a_1 M^{r-1} e_{1y}^{(2)}\} \sigma \Delta_{21} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{12x} + A - \\ & - \left[\{a_2 \sigma (e_{2y}^{(1)} e_{1x}^{(1)} + e_{2x}^{(1)} e_{1y}^{(1)}) \epsilon_2^{(1)} + a_3 \sigma (e_{3y}^{(1)} e_{1x}^{(1)} + e_{3x}^{(1)} e_{1y}^{(1)}) \epsilon_3^{(1)} \right] \times \\ & \times \Delta_{10} \epsilon_1 \tilde{B}_{01} \sin \frac{s\pi}{N+1} + \sum_{r=1}^N \sin \frac{rs\pi}{N+1} \{a_2 \sigma (M^{r-1} e_{2y}^{(1)} M^{r-1} e_{1x}^{(1)} + \\ & + M^{r-1} e_{2x}^{(1)} M^{r-1} e_{1y}^{(1)}) M^{r-1} \epsilon_2^{(1)} + a_3 \sigma (M^{r-1} e_{3y}^{(1)} M^{r-1} e_{1x}^{(1)} + \\ & + M^{r-1} e_{3x}^{(1)} M^{r-1} e_{1y}^{(1)}) M^{r-1} \epsilon_3^{(1)} \} \Delta_{11} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{11} + \sum_{r=1}^{N-1} \sin \frac{rs\pi}{N+1} \times \\ & \times \{a_2 \sigma (M^{r-1} e_{2y}^{(2)} M^{r-1} e_{1x}^{(2)} + M^{r-1} e_{2x}^{(2)} M^{r-1} e_{1y}^{(2)}) M^{r-1} \epsilon_2^{(2)} + \\ & + a_3 \sigma (M^{r-1} e_{3y}^{(2)} M^{r-1} e_{1x}^{(2)} + M^{r-1} e_{3x}^{(2)} M^{r-1} e_{1y}^{(2)}) M^{r-1} \epsilon_3^{(2)} \} \Delta_{21} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{11} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \sum_{r=1}^{N-1} \sin \frac{(r+1)s\pi}{N+1} \{a_2 \sigma (M^{r-1} e_{2y}^{(1)} M^{r-1} e_{1x}^{(1)} + M^{r-1} e_{2x}^{(1)} M^{r-1} e_{1y}^{(1)}) M^{r-1} \epsilon_2^{(1)} + \\ & + a_3 \sigma (M^{r-1} e_{3y}^{(1)} M^{r-1} e_{1x}^{(1)} + M^{r-1} e_{3x}^{(1)} M^{r-1} e_{1y}^{(1)}) M^{r-1} \epsilon_3^{(1)} \} \Delta_{11} + \\ & + \{a_2 \sigma (M^{r-1} e_{2y}^{(2)} M^{r-1} e_{1x}^{(2)} + M^{r-1} e_{2x}^{(2)} M^{r-1} e_{1y}^{(2)}) M^{r-1} \epsilon_2^{(2)} + \\ & + a_3 \sigma (M^{r-1} e_{3y}^{(2)} M^{r-1} e_{1x}^{(2)} + M^{r-1} e_{3x}^{(2)} M^{r-1} e_{1y}^{(2)}) M^{r-1} \epsilon_3^{(2)} \} \times \\ & \times \Delta_{21} M^{r-1} \epsilon_1 \tilde{B}_{12} \Big] \Big) \parallel l_p^s \parallel i, \end{aligned} \quad (12.11)$$

где A – четыре слагаемых, аналогичных четырем предыдущим с заменой e_{1y} и \tilde{B}_x на e_{1x} и \tilde{B}_y .

Собирая вместе выражение (12.11) и три выражения типа (12.10), получим полное выражение для $(\partial a_{xy} / \partial Q_j)^S$. Для того чтобы не получалось неудобных больших чисел, можно окончательные результаты для g^2 и b^2 полимера уменьшить в N раз.

ГЛАВА 13

ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ СОЕДИНЕНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ БИБЛИОТЕКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

§ 13.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПАРАФИНОВ, БЕНЗОЛА И ЕГО АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ НА ОСНОВЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИК СПЕКТРАХ

Материал этой главы демонстрирует возможности практического применения описываемого комплекса программ.

Неоднократно отмечалось, что теоретический анализ колебательных спектров сложного соединения не может дать достаточно полной информации о структуре и свойствах молекулы, если не выполнен расчет интенсивностей хотя бы в ИК спектре. В особенности это справедливо для крупных молекул, для которых расчет предсказывает настолько большое число нормальных колебаний, что их становится трудно сопоставлять с наблюдаемыми, часто перекрытыми полосами поглощения. Расчет интенсивности позволяет отобрать те нормальные колебания, которые дают наиболее сильные полосы поглощения. Кроме того, интенсивности полос поглощения более чувствительны к конформационным особенностям молекул, чем частоты нормальных колебаний.

Однако, несмотря на развитую теорию интенсивностей в ИК спектроскопии и спектроскопии КР и на наличие соответствующих про-

грамм для ЭВМ, расчеты интенсивностей еще на заняли должного места в практике спектродимических лабораторий. Объясняется это в основном тем, что до сих пор не накоплен достаточно надежный и универсальный набор электрооптических параметров, пригодный для расчета интенсивностей хотя бы основных функциональных групп органических соединений. Кроме того, как правило, найденные из эксперимента электрооптические параметры молекул в литературе приводятся в такой форме, которая затрудняет перенос этих параметров в другие молекулы. Так, в фундаментальной работе [5], в которой систематизирован обширный материал, все электрооптические параметры, однако, приводятся в виде линейных комбинаций, а не в виде самостоятельных характеристик структурных элементов молекул, что затрудняет использование этих параметров на ЭВМ.

Попытаемся на конкретных примерах показать, что может быть поставлена и решена задача нахождения таких совокупностей параметров молекул в рамках валентно-оптической модели, которые являются универсальными для членов гомологических рядов соединений и переносимы вместе с соответствующими молекулярными фрагментами. В качестве первых объектов такого исследования выберем молекулы парафинового ряда и бензол [41].

Методика поиска электрооптических параметров заключалась в следующем. Для молекулы этана были рассчитаны частоты и формы колебаний, а также смещения атомов из положений равновесия. Направляющие векторы связей были выбраны так, что рассчитанные производные в ИК спектре модели этана были направлены вдоль осей декартовых координат. Это позволило составить скалярные уравнения для колебаний, активных в ИК спектре этана

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i} = \{e_x\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] \|L\|_i - \{\mu\} \|\sigma l e_x\|_i + \{\mu\} \|\sigma \Delta r_x\|_i = \pm \sqrt{A_i}, \quad (13.1)$$

где A — экспериментально наблюдаемая абсолютная интенсивность i -й полосы, пересчитанная в $(D/\text{Å})^2$.

Искомые электрооптические параметры входят в матрицы $[\partial \mu / \partial q]$ и $\{\mu\}$, остальные численные коэффициенты в левых частях уравнений (13.1) подсчитываются на основе решения прямой механической задачи. В ИК спектре этана активны лишь пять колебаний, поэтому можно найти лишь пять электрооптических параметров для этой молекулы (дейтерозтан не может добавить в систему (13.1) новых независимых уравнений). Следовательно, необходимо так выбрать модель электрооптического поля, чтобы она содержала лишь самые значимые параметры. Естественно, выбор такой модели неоднозначен и должен быть основан на сторонних физических соображениях. Мы остановимся на следующих параметрах: μ_{CH} , $\partial \mu / \partial q_{\text{CH}}$, $\partial \mu / \partial q_{\text{CH}}$ (производная по координате растяжения соседней связи), $\partial \mu / \partial \beta_{\text{CCH}}$ и $\partial \mu / \partial \alpha_{\text{HCH}}$. Остальные параметры полагаем равными нулю либо по соображениям симметрии, либо на основе предварительной оценки малости коэффициентов в уравнениях (13.1) при этих параметрах.

Система уравнений (13.1) является системой с несколькими правыми частями. Выбирая различные сочетания знаков перед радикалами, получаем различные совокупности параметров. Некоторые из них можно отбросить сразу из физических соображений (например, те, в которых $\mu_{\text{CH}} = 0$), для выбора среди оставшихся необходимо привлекать дополнительную информацию. Так, для полярных молекул можно использовать значение статического полного дипольного момента молекулы. Для этана получен следующий вариант решения системы уравнений (13.1): $\mu_{\text{CH}} = 0,302$; $\partial \mu / \partial q = 0,8$; $\partial \mu / \partial q' = 0,28$; $\partial \mu / \partial \beta = 0,061$; $\partial \mu / \partial \alpha = 0,284$ (дипольный момент измеряется в D , производные от дипольных моментов в $D/\text{Å}$). Далее это решение уточнялось путем решения по методу наименьших квадратов одновременно для этана и дейтерозтана. Экспериментальные значения абсолютных интенсивностей взяты из работы [4] и пересчитаны в $(\partial \mu / \partial Q)^2 (D/\text{Å})^2$. В результате получены уточненные и усредненные значения параметров с оценкой их среднеквадратичной погрешности: $\mu_{\text{CH}} = 0,29 \pm 0,02$; $\partial \mu / \partial q = 0,799 \pm 0,006$; $\partial \mu / \partial q' = 0,271 \pm 0,005$; $\partial \mu / \partial \beta = 0,07 \pm 0,02$; $\partial \mu / \partial \alpha = 0,30 \pm 0,02$. Следует иметь в виду, что при сопоставлении полученных значений дипольных моментов со статическими дипольными моментами их необходимо умножать на 1,09 в связи с особенностями используемых нами программ.

Приведенные выше электрооптические параметры этана недостаточны для объяснения интенсивностей любых молекул парафинового ряда, поскольку можно было предполагать, что параметры группы CH_2 окажутся отличными от параметров группы CH_3 . Кроме того, могли проявиться и другие взаимодействия между координатами, которых нет в этане. К сожалению, для молекул более сложных, чем этан, отсутствуют данные об абсолютных интенсивностях всех полос в отдельности, чаще всего измеряются абсолютные суммарные интенсивности перекрытых групп полос. Это не позволяет составить систему линейных скалярных уравнений. Однако имеется метод и программа решения обратной электрооптической задачи, которые позволяют уточнять начальные приближения электрооптического поля молекулы или одновременно совокупности родственных молекул, сравнивая суммы расчетных интенсивностей с суммарными экспериментальными интенсивностями. В связи с этим мы воспользовались электрооптическими параметрами этана в качестве нулевого приближения к единой системе параметров парафинов (первоначально параметрам групп CH_2 и CH_3 приписывались одинаковые значения). Кроме того, введен ряд новых параметров ввиду того, что были известны экспериментальные интенсивности большого числа полос различных молекул парафинового ряда [5]. В частности, мы отказались от нулевых значений параметров $\partial \mu_{\text{CH}} / \partial \beta'$ и $\partial \mu_{\text{CH}} / \partial \alpha'$. Предварительно решалась обратная механическая задача для нахождения силовых постоянных парафинового ряда.

Далее задача заключалась в том, чтобы выбрать минимальную совокупность общих для всех парафинов электрооптических параметров, получить эту совокупность путем решения обратной элект-

Таблица 5

Силловые постоянные и электрооптические параметры n. парафинов

Силловые постоянные, 10^6 см^{-2}	Электрооптические параметры		
	параметр	для CH_3	для CH_2
$K_1 = 6,7 \pm 0,4$; $K_2 = 8,03 \pm 0,03$;	μ_{CH}	$0,28 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$
$K_8 = 7,72 \pm 0,06$; $K_{12} = 0,92 \pm 0,04$;	$\partial \mu_{\text{CH}} / \partial q$	$0,79 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,09$
$K_{58} = 0,94 \pm 0,05$; $K_{23} = 0,71 \pm 0,02$;	$\partial \mu_{\text{CH}} / \partial q'$	$0,28 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,007$
$K_{89} = 0,76 \pm 0,06$; $K_{510} = 1,44 \pm 0,7$;	$\partial \mu_{\text{CH}} / \partial a$	$-0,27 \pm 0,02$	$-0,37 \pm 0,01$
$h_2^3 = 0,06 \pm 0,02$; $h_8^9 = 0,01 \pm 0,065$;	$\partial \mu_{\text{CH}} / \partial a'$	$-0,44 \pm 0,03$	
$a_2^{23} = a_2^{12} = 0,30 \pm 0,05$;	$\partial \mu_{\text{CH}} / \partial \beta$	$-0,37 \pm 0,03$	$-0,378 \pm 0,02$
$a_8^{58} = a_8^{89} = 0,63 \pm 0,15$;	$\partial \mu_{\text{CH}} / \partial \beta'$	$-0,53 \pm 0,02$	$-0,48 \pm 0,02$
$A_1^{12} = A_1^{16} = A_5^{510} = 0,46 \pm 0,09$;	$\partial \mu_{\text{CC}} / \partial Q_{10}$	$-0,424 \pm 0,09$	
$l_{12}^{13} = -0,025 \pm 0,02$; $l_{12}^{23} = -0,03 \pm 0,01$;	$\partial \mu_{\text{CC}} / \partial \beta' \text{CH}_2$	$-0,27 \pm 0,02$	
$l_{58}^{59} = -0,075 \pm 0,04$; $l_{58}^{810} = 0,007 \pm 0,06$;	$\partial \mu_{\text{CC}} / \partial a \text{CH}_2$	$0,083 \pm 0,01$	
$l_{58}^{910} = -0,0564 \pm 0,05$; $l_{58}^{89} = -0,034 \pm 0,01$;	$\partial \mu_{\text{CC}} / \partial \gamma$	$-0,633 \pm 0,17$	
$l_{58}^{510} = 0,082 \pm 0,02$; $l_{23}^{24} = -0,034 \pm 0,01$;			
$m_{13}^{37} = 0,14 \pm 0,04$; $m_{65}^{59} = 0,153 \pm 0,04$;			
$n_{15}^{510} = 0,07 \pm 0,15$; $n_{13}^{36} = -0,02 \pm 0,03$;			
$n_{65}^{58} = -0,022 \pm 0,04$; $n_{65}^{510} = -0,11 \pm 0,1$			

Примечание. Обозначения силловых постоянных соответствуют [8]. Нумерация связей дана для бутана на рис. 24.

Таблица 6

Экспериментальные (1) и расчетные (2) интенсивности полос поглощения в $(D/\text{Å})^2$ некоторых молекул парафинового ряда

Области частот, см^{-1}	Пропан (C_3H_8)		Бутан (C_4H_{10})		Пентан (C_5H_{12})		Гексан (C_6H_{14})	
	1	2	1	2	1	2	1	2
2800-2970	5,6	4,7	7,1	6,5	8,7	8,3	10,1	10,2
1400-1480	0,42	0,42	0,54	0,56	0,62	0,64	0,72	0,70
1300-1380	0,22	0,28	0,20	0,18	0,27	0,31	0,35	0,32
120-1295	-	-	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03	0,12
1100-1180	0,03	0,01	-	-	-	-	-	-
1010-1090	0,03	0,02	-	-	0,054	0,043	0,083	0,15
950-1000	-	-	0,13	0,12	-	-	-	-
800-940	0,05	0,01	-	-	0,10	0,06	0,08	0,01
700-750	0,06	0,05	0,09	0,08	0,10	0,11	0,13	0,13

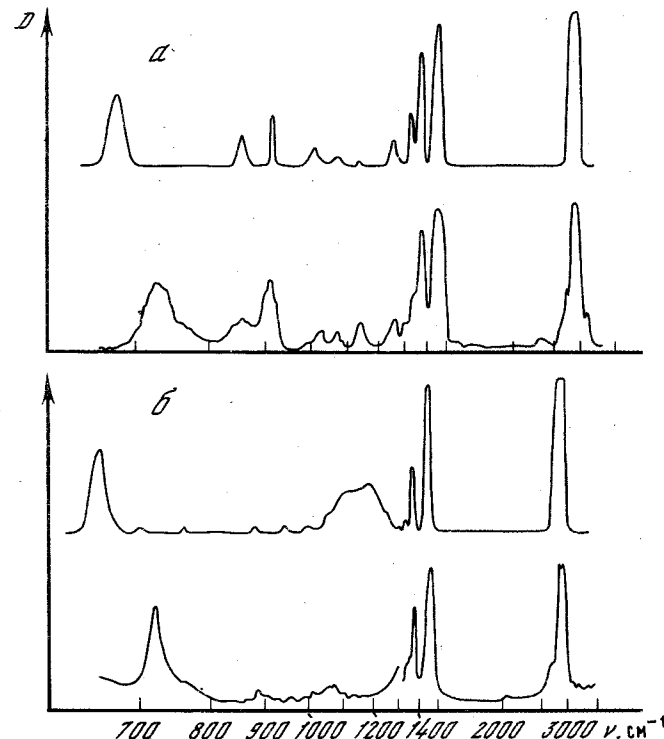


Рис. 22. Теоретический (вверху) и экспериментальный ИК спектр пентана (а) и гексадекана (б)

рооптической задачи для ряда молекул с известными абсолютными интенсивностями полос поглощения в ИК спектрах, а затем проверить эту совокупность путем предвычисления интенсивностей спектра более сложных молекул и сравнения теоретически предсказываемых спектральных кривых с экспериментальными. Последнее связано с тем, что для очень крупных молекул отсутствуют сведения об абсолютных интенсивностях, поэтому возможно лишь сравнение расчетных спектральных кривых с экспериментальными.

Обратная электрооптическая задача решалась для молекул пропана, бутана, гексана. В задачу включались как отдельные молекулы, так и их различные сочетания друг с другом. В результате получена совокупность параметров, значения которых вместе со среднеквадратичными погрешностями приведены в табл. 5.

В табл. 6 приведены экспериментальные и расчетные интенсивности некоторых полос поглощения в ИК спектрах молекул, участвовавших в решении обратной электрооптической задачи.

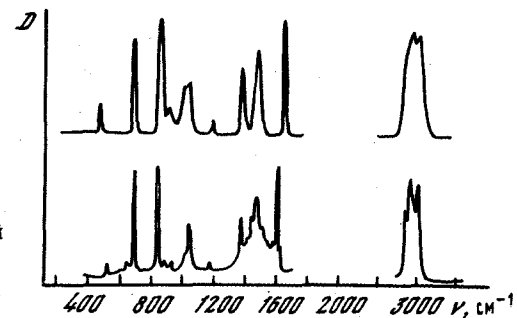
Проверка полученного набора параметров внутри парафинового ряда была выполнена на примере молекул пентана (C_5H_{12}), гептана (C_7H_{14}), октана (C_8H_{18}), гексадекана ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) и конформеров -

изобутана (C_4H_{10}), неопентана (C_5H_{12}). На рис. 22 даны экспериментальные и теоретические кривые поглощения в ИК спектрах пентана и гексадекана. Мы обратили внимание на то, что для развернутых моделей парафинов с длинной углеродной цепью (начиная с октана) наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых во всех областях поглощения, кроме области 1200 см^{-1} . С удлинением цепи относительная интенсивность в этой области получается все более завышенной по сравнению с тем, что наблюдается в спектрах жидких парафинов. Можно предположить, что здесь сказывается конформационное разнообразие молекул линейных парафинов в жидкой фазе при нормальных температурах. Известно, что в линейных парафиновых цепях существует относительно свободное вращение групп CH_2 вокруг связей $C-C$. Поэтому при нормальной температуре наблюдаемая спектральная кривая является спектральной кривой многих различных конформеров. Чтобы проверить, является ли область 1200 см^{-1} чувствительной к конформациям молекул, были выполнены модельные расчеты на примере октана. Наряду с развернутой моделью были просчитаны еще две модели. В одной из них три крайних звена $C-C-C$ были повернуты вокруг среднего звена на 90° относительно трех других звеньев. Во второй модели угол поворота был доведен до 180° . Были рассчитаны и построены спектральные кривые, которые показали, что действительно во всех областях, кроме области 1200 см^{-1} , положение полос поглощения мало меняется от модели к модели, лишь происходит перераспределение интенсивностей внутри групп перекрытых полос. В области же 1200 см^{-1} происходит не только изменение интенсивностей, но и заметный их сдвиг, что приводит в суммарном спектре к увеличению эффективной полуширины перекрытой полосы, а следовательно, к уменьшению ее пиковой интенсивности.

Что касается спектральных кривых изобутана и неопентана (тетраметалметана), то для наилучшего совпадения кривых электрооптические параметры необходимо было принять для молекулы изобутана $\partial\mu_{CC}/\partial\beta = 0,05$; $\partial\mu_{CH}/\partial\gamma = -0,271$; неопентана $\partial\mu_{CC}/\partial\beta = 0,10$; $\partial\mu_{CC}/\partial\gamma = 0,05$. Параметры группировок CH_3 взяты из табл. 5.

Аналогично была решена задача об электрооптических параметрах бензола. Исследование коэффициентов в уравнении (13.1) для бензола показало, что в предположении о равенстве производных от дипольного момента CH по всем трем ближайшим координатам изменения углов β (два угла CCH) и γ (один угол CCC) эти параметры дают почти нулевые вклады в интенсивности активных колебаний. Правильно объяснить проявление колебаний бензола в ИК спектре можно четырьмя параметрами, найденными из системы уравнений (13.1) на основе экспериментально измеренных абсолютных интенсивностей [60]: $\mu_{CH} = 0,58$; $\partial\mu_{CH}/\partial Q_{CC} = -0,0049$; $\partial\mu_{CH}/\partial q_{CH} = 0,47$; $\partial\mu_{CH}/\partial\phi = 0,161$ (ϕ — угол между соседней связью CH и связью CC , лежащей между связями CH). Расчеты

Рис. 23. Теоретический (вверху) и экспериментальный ИК спектр мезитилена



показали, что это решение не нуждается в уточнении путем обращения к обратной электрооптической задаче для совокупности изотопных модификаций бензола. Для контроля были рассчитаны интенсивности деутероаналогов бензола и получено их хорошее совпадение с данными работы [61].

Наибольший интерес представляет такая проверка найденных совокупностей электрооптических параметров, когда они переносятся вместе с соответствующими радикалами, причем радикалы берутся из различных гомологических рядов. С целью осуществления такой проверки был предпринят расчет интенсивностей и построение спектральных кривых алкилзамещенных бензола (толуола, всех ксилолов, мезитилена). При этом никакой коррекции в силовых полях метильных групп и бензола не проводилось. При расчете интенсивностей только учитывалось, что вместо CH связей бензола появляются $C-C$ алкила. Поэтому в местах сшивки фрагментов были изменены и дополнительно введены параметры: $\mu_{CC} = -0,12$; $\partial\mu_{CC}/\partial Q_{CC} = -0,50$; $\partial\mu_{CC}/\partial\phi = 0,26$; $\partial\mu_{CC}/\partial\beta = 0,25$; $\partial\mu_{CC}/\partial\gamma = -0,40$; $\partial\mu_{CC}/\partial\beta_{CH_3} = -0,043$.

Полученные теоретические кривые удовлетворительно согласуются с экспериментальными кривыми, приведенными в [58]. Для примера на рис. 23 показаны теоретическая и экспериментальная кривые поглощения молекулы мезитилена.

С целью проверки надежности параметров парафина и отработки техники фрагментарного расчета были предприняты массовые расчеты молекул парафинового ряда. В библиотеку были помещены в качестве фрагментов молекулы этана и бутана.

Следует иметь в виду, что в нашей модели не учитывается вращение групп относительно друг друга, что занижает частоты в области 750 см^{-1} .

Пользуясь двумя описанными фрагментами, мы выполнили фрагментарный расчет ряда моделей парафинов. Сравнение предсказанных частот и интенсивностей в ИК спектрах с экспериментальными, а также непосредственное сравнение предсказанных и экспериментальных спектральных кривых поглощения в ИК области показало достаточную точность избранного метода при значительном увеличении производительности вычислительной работы. Подробные сведения о способах сборки молекул из фрагментов и о предсказанных частотах некоторых моделей парафинов приведены в работах [38, 40].

§ 13.2. ФРАГМЕНТАРНЫЙ РАСЧЕТ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

В качестве библиотечных фрагментов были выбраны две модели молекул: этан – библиотечный номер I и бензол – номер II. На рис. 24 показана нумерация атомов, связей и естественных колебательных координат этих библиотечных фрагментов. Силовые постоянные для бензола были взяты из работы [62] и еще раз уточнены путем решения обратной спектральной задачи. Электрооптические параметры для расчета интенсивностей в ИК спектре этих молекул были приведены в предыдущем разделе. Для библиотечного этана приняты параметры: $\mu_2 = 0,28$; $\partial\mu_2/\partial q_2 = 0,79$; $\partial\mu_2/\partial q_3 = 0,28$; $\partial\mu_2/\partial a_{23} = -0,30 \pm 0,018$; $\partial\mu_2/\partial a_{34} = -0,38 \pm 0,028$; $\partial\mu_2/\partial\beta_{12} = -0,40 \pm 0,03$; $\partial\mu_2/\partial\beta_{13} = -0,535 \pm 0,018$.

Для библиотечного бензола приняты параметры: $\mu_7 = 0,58$; $\partial\mu_7/\partial q_1 = -0,0049$; $\partial\mu_7/\partial q_7 = 0,47$; $\partial\mu_7/\partial\phi = 0,161$.

Все производные от дипольных моментов связей по естественным координатам даны в D , а дипольные моменты – в $D/\text{Å}$.

В табл. 7 приведены соответствующие значения силовых постоянных. В табл. 8 указаны частоты колебаний, экспериментальные значения интенсивностей, пересчитанных для вырожденных частот на одно колебание, и теоретические значения интенсивностей. Экспериментальные значения интенсивностей для этана и дейтероэтана взяты из работы [4] для бензола – [60] и для его замещенных – [61]. Из табл. 8 видно, что получено удовлетворительное согласие наблюдаемых и расчетных частот и интенсивностей.

На основании метода фрагментарного расчета были исследованы следующие молекулы из ряда алкилбензолов: толуол; ксилолы (пара-ксилол, мета-ксилол, орто-ксилол); мезитилен; 1,2,4,5-тетраметилбензол; 1,2,3,5-тетраметилбензол; 1,2,3,4-тетраметилбензол; пентаметилбензол; гексаметилбензол.

Приведем два примера составления молекул алкилбензолов и подготовки исходных данных для решения колебательной задачи. В первом примере покажем составление колебательного уравнения молекулы толуола на основе упомянутых выше двух фрагментов. Сначала вызываем из библиотеки фрагмент II, в котором меняем длину СН связи q_7 на длину общей связи $C-C_s = 1,543\text{Å}$, а затем фрагмент I – молекулу этана. Отбрасываем в нем три длины СН связей q_2, q_3, q_4 и шесть угловых координат $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$. Отметим, что только эта часть первого фрагмента будет использоваться и в дальнейшем, поэтому под фрагментом I будем подразумевать эту оставшуюся часть.

На атомы 1,7 фрагмента II накладываем соответственно атомы 1,2 фрагмента I. Векторы 12 второго фрагмента и 6 первого ориентируем в одной плоскости на минимальный угол, а затем осуществляем поворот на 90° . Структура сформирована.

В качестве второго примера приведем формирование структуры гексаметилбензола. Эта молекула сшивается из 7 фрагментов (одного фрагмента II и шести фрагментов I). Во фрагменте II из-

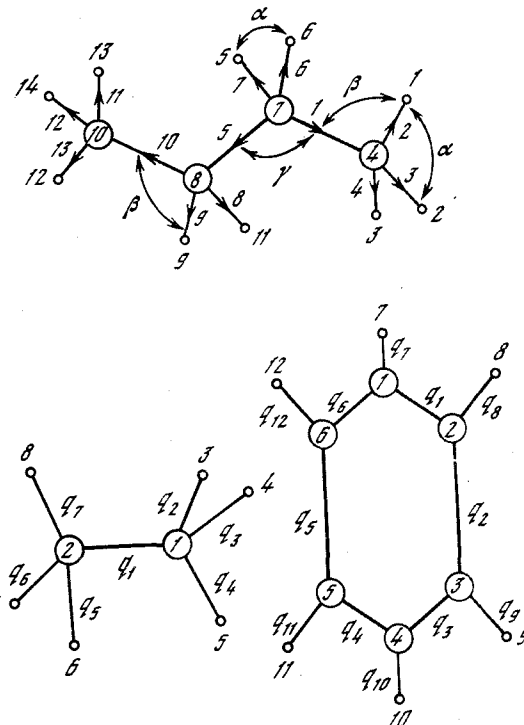


Рис. 24. Библиотечные молекулы бутана (а), этана и бензола (б)

меняем шесть длин СН связей $q_7, q_8, q_9, q_{10}, q_{11}, q_{12}$ на длины связей $C-C (s = 1,543\text{Å})$. На каждую сформированную $C-C$ связь накладываем библиотечный фрагмент I, который вызываем последовательно шесть раз (машина присвоит им номера 1,2,3,4,5,6) так, что на атомы 1,7; 2,8; 3,9; 4,10; 5,11; 6,12 фрагмента II соответственно накладываются атомы 1,2 фрагментов 1,2,3,4,5,6. Векторы фрагмента II 12,7,8,9,10,11 ориентируем в одной плоскости на минимальный угол с вектором 6 фрагментов 1,2,3,4,5,6, а затем осуществляем поворот на 90° . Массы атомов водорода 7,8,9,10,11,12 фрагмента II машина заменит автоматически на массы атомов углерода. Структура гексаметилбензола сформирована.

Остальные алкилбензолы могут быть получены аналогичным образом в зависимости от числа метильных групп, замещающих атомы водорода в бензоле.

Во всех случаях решение механической задачи проводим без корректировки силового поля, не меняя значения силовых постоянных библиотечных фрагментов. Полученные значения рассчитанных колебательных частот согласуются удовлетворительно с экспериментом [63, 64]. Это позволяет предполагать правильность решения меха-

Таблица 7

Силовое поле библиотечных фрагментов – молекул этана и бензола со среднеквадратичными погрешностями

C_2H_6		
$K_1 = 6,74 \pm 0,41$	$K_2 = 8,03 \pm 0,027$	$K_{12} = 0,92 \pm 0,039$
$K_{23} = 0,71 \pm 0,02$	$h_2^3 = 0,06 \pm 0,024$	$a_2^{23} = 0,30 \pm 0,052$
$a_2^{12} = 0,30 \pm 0,052$	$A_1^{12} = 0,46 \pm 0,09$	$l_{12}^{13} = -0,025 \pm 0,92$
$l_{12}^{23} = -0,034 \pm 0,01$	$l_{23}^{24} = -0,034 \pm 0,01$	$m = 0,14 \pm 0,04$
$n = -0,02 \pm 0,03$		
C_6H_6		
$K_1 = 11,1 \pm 0,2$	$K_7 = 8,505$	$K_{17} = 0,669 \pm 0,008$
$K_{16} = 1,13 \pm 0,06$	$H_1^2 = 0,835 \pm 0,04$	$H_1^3 = -0,835 \pm 0,04$
$H_1^4 = 0,835 \pm 0,04$	$A_1^{16} = 0,544 \pm 0,05$	$A_1^{67} = -0,397 \pm 0,02$
$A_1^{17} = 0,115 \pm 0,07$	$a_7^{16} = -0,0135$	$a_7^{17} = 0,173 \pm 0,08$
$l_{16}^{12} = -0,16 \pm 0,04$	$l_{16}^{17} = 0,0179 \pm 0,03$	$l_{17}^{67} = -0,064 \pm 0,008$
$l_{18}^{67} = 0,0227 \pm 0,005$	$l_{17}^{39} = -0,0219 \pm 0,005$	$l_{17}^{4,10} = -0,0288 \pm 0,007$
$\kappa_{61}^{71} = 0,643$	$\kappa_{61}^{12} = 0,249$	$82_{61}^{71} = 0,1071$
$23_{61}^{71} \delta_{61} = 0,0036$	$4_{61}^{10,71} = 0,0222$	$12_{61}^{71} = 0,212$
$23_{61}^{71} \delta_{61} = 0,0936$	$34_{61}^{71} = -0,025$	$61_{61}^{71} = 0,1715$
$34_{61}^{12} \delta_{61} = 0,0167$	$45_{61}^{12} = -0,0605$	

нической задачи, а значит достоверность нахождения форм колебаний в естественных колебательных координатах, смещения атомов из положения равновесий и проекций направляющих векторов связей. Однако анализ полученных данных по расчету абсолютных интенсивностей в ИК спектре без проведения корректировки электрооптического поля показал еще раз, что ряд вычисленных полос поглощения даже для соединений с небольшим числом метильных групп не согласуется с экспериментом [58]. Так, например, в толуоле частоты 1237 см^{-1} , пара-ксилоле 1218 см^{-1} , неинтенсивные в ИК спектре, оказались значительными по величине. Учитывая, что электрооптические параметры более чувствительны к окружению, чем элементы матрицы силовых постоянных [4], неправильное распределение электрооптического поля можно объяснить лишь несоответствием параметров в местах сшивки отдельных библиотечных

Таблица 8

Экспериментальные и теоретические значения частот, абсолютных интенсивностей библиотечных фрагментов – молекул этана и бензола

Эксперимент		Расчет		Эксперимент		Расчет	
часто- та, см ⁻¹	интен- сив- ность, (D/Å) ²	часто- та, см ⁻¹	интен- сив- ность, (D/Å) ²	часто- та, см ⁻¹	интен- сив- ность, (D/Å) ²	часто- та, см ⁻¹	интен- сив- ность, (D/Å) ²
Этан				Бензол			
2895	1,28	2892	1,28	674	2,23	671	2,2
2980	0,82	2974	0,81	1037	0,1356	1028	0,103
1380	0,10	1376	0,095	1481	0,2785	1488	0,192
1465	0,09	1462	0,085	3072	0,621	3064	0,742
827	0,04	821	0,035				

фрагментов. Поэтому для наилучшего совпадения спектральных кривых необходимо проводить корректировку электрооптических параметров в местах сшивки: $\mu_{CC} = -0,12$; $\partial \mu_{CC} / \partial a_{CC} = -0,5$; $\partial \mu_{CC} / \partial \phi = 0,26$; $\partial \mu_{CC} / \partial \beta = 0,25$; $\partial \mu_{CC} / \partial \gamma = -0,4$; $\partial \mu_{CC} / \partial \beta_{CH_3} = -0,043$.

Введение указанных параметров улучшает согласие теоретической кривой поглощения с экспериментальной.

На рис. 25 показаны теоретические (с корректировкой электрооптического поля и без нее) и экспериментальные кривые поглощения в ИК спектре молекул толуола, а на рис. 26 – спектральная кривая поглощения молекулы гексаметилбензола. Как видим, получается полное качественное согласие экспериментального и вычисленного спектров.

Большой интерес представляет выяснение влияния взаимного расположения фенильной и метильной группировок на рассчитываемые частоты колебаний и интенсивности в связи с тем, что непосредственное измерение геометрических параметров молекул этого класса соединений, насколько нам известно, не производилось. С целью осуществления такой проверки были выполнены модельные расчеты молекул дурола и пентаметилбензола, в которых ориентация некоторых группировок CH_3 изменялась относительно связи C-C на угол в 90° . В результате проведенного исследования оказалось, что значения рассчитываемых колебательных частот практически не меняются. Это согласуется с полученными выводами авторов работы [5] о том, что даже наличие некоторого барьера внутреннего вращения еще не определяет наиболее стабильную равновесную конфигурацию, выбор которой, впрочем, практически не влияет на интерпретацию колебательных спектров.

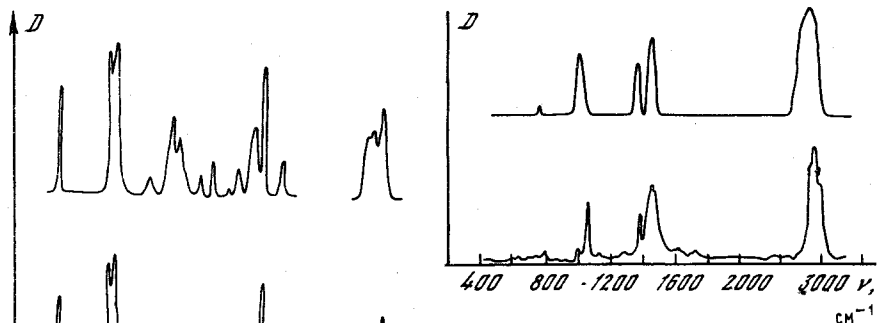


Рис. 25. Теоретический ИК спектр толуола без корректировки электрооптических параметров после сшивания фрагментов (верхняя кривая), с корректировкой параметров (средняя кривая) и экспериментальный спектр толуола

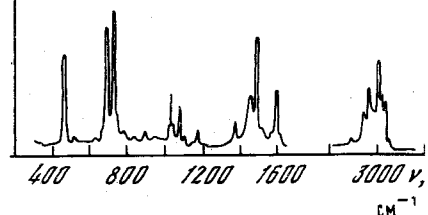


Рис. 26. Теоретический (вверху) и экспериментальный ИК спектр гексаметилбензола

Установлено, что взаимная ориентация этих группировок не влияет и на рассчитываемые абсолютные интенсивности полос поглощения.

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод о возможности проведения расчетов фрагментарным методом не только частот и форм колебаний, но также и интенсивностей для молекул как одного класса соединений, так и сшитых из библиотечных фрагментов различных гомологических рядов.

Таким образом, результаты всех расчетов показывают, что пользуясь силовыми и электрооптическими параметрами для одинаковых группировок, содержащихся в родственных молекулах, можно проводить достаточно точные расчеты спектров многоатомных молекул, доводя их до построения спектральной кривой, сопоставляемой с экспериментом.

§ 13.3. ФРАГМЕНТАРНЫЙ РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ АЛКЕНОВ

Экспериментальные данные для алкенов заимствовались из каталога [58] в виде спектральных кривых и работ [5, 8], в которых приводятся значения абсолютных интенсивностей полос поглощения для молекул этилена и его дейтероаналогов, пропилена, изобутилена и тетраметилэтилена.

На основании решения обратных спектральных задач были уточнены значения силовых постоянных алкенов, пригодные для расче-

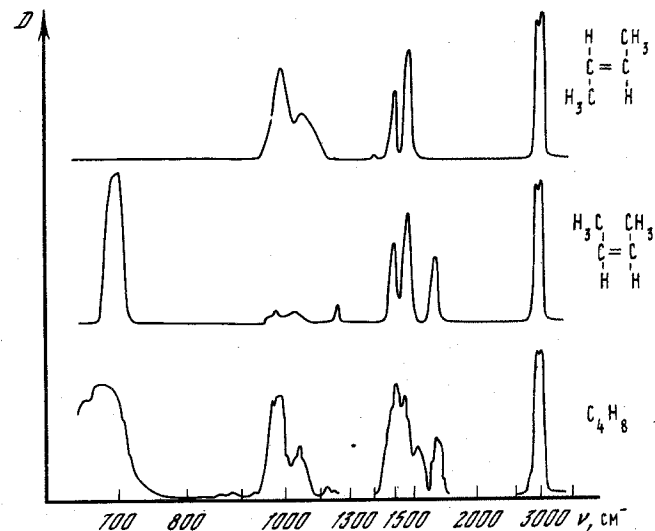


Рис. 27. Экспериментальный (нижняя кривая) ИК спектр бутена-2 и теоретические спектры двух его изомерных форм

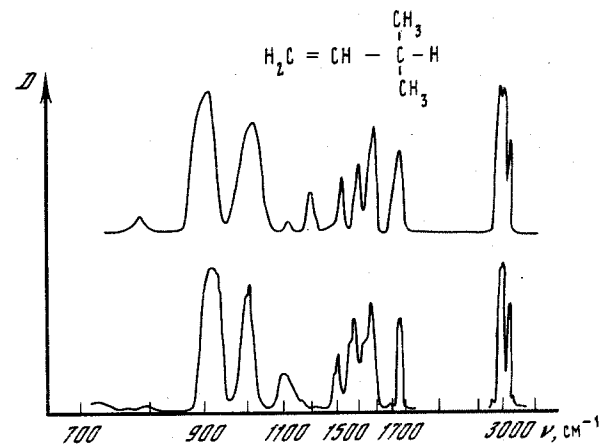


Рис. 28. Теоретический и экспериментальный ИК спектр 3-метилбутена-1

та большого числа соединений, включающих соответствующие функциональные группировки, а также определены значения электрооптических параметров в естественных колебательных координатах. Последнее следует считать наиболее важным результатом, так как данных такого рода, пригодных для выполнения расчетов на ЭВМ, в литературе нет. Проверка найденных параметров была выполнена путем построения спектральных кривых поглощения для некоторых молекул гомологического рода. Примеры таких кривых показаны на рис. 27 и 28, где приведены теоретические и экспериментальные

спектры для двух изомеров бутана-2 и 3-метил-бутена-1. Заметим, что теоретические спектральные кривые для двух изомерных форм бутена-2 имеют четкие различия: для *цис*-изомера характерны интенсивные полосы 692, 1157 и 1658 см⁻¹, а для *транс*-изомера - полосы 982 и 1050 см⁻¹. Теоретические кривые в других областях спектра нечувствительны к *цис*-*транс* изомерии. Экспериментальный спектр является суммой спектров двух изомерных форм. Таким образом, теоретический расчет интенсивностей и спектральных кривых может быть использован для идентификации изомеров. На это обстоятельство ранее обращалось внимание в работе [16]. Теоретическая и экспериментальная спектральные кривые для молекулы 3-метил-бутена-1 приведены с целью демонстрации применимости найденной системы параметров алкенов и алканов [41, 42].

Заметим, что обратная электрооптическая задача не могла быть решена для всех перечисленных в таблице молекул одновременно, так как между некоторыми параметрами имеются линейные зависимости. Обратная задача решалась для таких сочетаний экспериментальных интенсивностей и искоемых параметров, которые давали хорошо обусловленные системы уравнений. Приведенные далее погрешности определения параметров соответствуют именно такой постановке задачи.

Результаты показывают, что для алкенов может быть найдена единая система параметров, пригодная для описания целиком спектральных кривых поглощения, а не только частот и интенсивностей полос поглощения. Это существенно расширяет прикладные возможности теории колебаний молекул.

Ниже приводятся электрооптические параметры алкенов.

1. Этилен. $\mu = 0,66 \pm 0,007$; $\partial\mu/\partial q = 0,49 \pm 0,02$; $\partial\mu/\partial q' = 0,04 \pm 0,02$; $\partial\mu/\partial\alpha = 0,55 \pm 0,06$; $\partial\mu/\partial\beta = 0,48 \pm 0,11$.

2. Цис-бутен-2. а) группа CH₃ $\partial\mu/\partial q = 0,83 \pm 0,13$; $\partial\mu/\partial\beta = -0,30 \pm 0,08$; $\partial\mu/\partial\alpha' = -0,34 \pm 0,05$; б) группа C=CH-C $\mu = 0,56 \pm 0,06$; $\partial\mu/\partial q = 0,40 \pm 0,07$; $\partial\mu/\partial Q_1 = -0,04 \pm 0,01$; $\partial\mu/\partial\psi = 0,60 \pm 0,12$; $\partial\mu/\partial\beta = 0,48 \pm 0,09$; $\partial\mu/\partial Q = 0,60 \pm 0,15$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial Q_1 = -0,30 \pm 0,08$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial Q = 0,50 \pm 0,11$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial q = 0,20 \pm 0,04$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\phi = 0,05 \pm 0,02$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\psi = 0,50 \pm 0,10$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\beta = 0,015 \pm 0,01$. Остальные параметры как в молекуле этана.

3. Транс-бутен-2. $\partial\mu_Q/\partial Q = 0$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial Q = 0$. Остальные параметры как в молекуле 2.

4. Пропилен. Группа =C-H₂ $\partial\mu/\partial q = 0,56 \pm 0,08$; $\partial\mu/\partial q' = -0,04 \pm 0,01$. Остальные параметры, как в молекулах 1 и 2.

5. Изобутилен. $\partial\mu_{Q_1}' = 0,55 \pm 0,07$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\psi = 0,90 \pm 0,15$. Остальные параметры, как в молекуле 4.

6. Триметилэтилен. Все параметры, как в молекулах 2 и 5.

7. Тетраметилэтилен. Все параметры, как в молекулах 3 и 5.

8. Бутен-1. Группа CH₂ $\partial\mu_{Q_1}/\partial\beta = 0,15$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\beta' = 0,20$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\gamma = 0,015$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\alpha = 0,083$. Остальные параметры, как в молекуле 4 и в бутане.

9. 3-метил-бутен-1. а) группа CH $\partial\mu_{Q_1}/\partial\beta = 0,015$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\beta' = 0,05$; $\partial\mu_{Q_1}/\partial\gamma = 0,015$; б) группа CH₃ $\partial\mu/\partial\beta = -0,28$; $\partial\mu/\partial\alpha' = -0,35$. Остальные параметры, как в молекуле 4 и в изобутане [41].

Дипольные моменты связей даны в дебаях, производные от них по естественным координатам - в D/Å. Для естественных колебательных координат приняты обозначения: q - связь CH, Q - связь C=C, Q_1 - связь =C-C; $\alpha, \beta, \gamma, \phi$ - углы HCH, CCH, C-C-C, C=C-C соответственно; ψ - угол $\begin{matrix} C \\ \diagup \\ R \end{matrix} C = (R=H, C)$. Дипольные моменты связей CH, C=C и C-C обозначены через μ, μ_Q и μ_{Q_1} соответственно. Штрихом отмечены координаты, ближайšie к данной связи, но не содержащие эту связь.

§13.4. ФРАГМЕНТАРНЫЙ РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ПРИ РАСПОЗНАВАНИИ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ ИК СПЕКТРАМ

Один из возможных подходов к решению задачи об автоматическом распознавании органических соединений по молекулярным спектрам привел к созданию машинной системы РАСТР [65], которая выполняет следующие функции. На вход системы поступает ИК спектр неизвестного соединения в виде набора волновых чисел полос, наблюдаемых в спектре, и по возможности спектр протонного магнитного резонанса и масс-спектр этого же соединения. Кроме того, должен быть известен элементный состав соединения. Система просматривает хранящуюся в памяти машины библиотеку атомных группировок и отбирает такие группировки, характеристические спектральные признаки которых присутствуют в молекулярных спектрах данного соединения. Из отобранных группировок и отдельных атомов система строит всевозможные структурные формулы, не противоречащие элементному составу соединения и законам структурной химии. Как правило, получается некоторое множество таких структур. Различные сочетания атомных группировок и отдельных атомов в этих структурах могут дать новые атомные группировки по сравнению с теми, из которых строились полученные структурные формулы. Система проверяет, не присущи ли этим новым группировкам такие характеристические признаки, которые противоречат введенным в систему молекулярным спектрам соединения. Структуры с такими группировками отбрасываются, что уменьшает многозначность решения.

В результате работы системы РАСТР получаются такие варианты структуры распознаваемого соединения, которые полностью соответствуют информации о характеристических спектральных признаках, содержащихся в молекулярных спектрах соединений. Бывают случаи, когда на выходе системы получается единственная структура. Это значит, что характеристических спектральных признаков достаточно для решения задачи средствами системы РАСТР. Но если получилось несколько вариантов, то подход, основанный на использовании характеристических спектральных признаков, необ-

ходимо дополнить другим подходом к решению этой задачи. Ясно, что неоднозначность решения можно исключить только таким методом, который способен извлечь из молекулярных спектров соединения информацию о нехарактеристических спектральных признаках, несущих более детальные сведения о структуре соединения, чем характеристические признаки.

В настоящее время таким методом является метод теоретического анализа ИК спектров соединений, доведенный до возможности построения расчетных спектральных кривых ИК поглощения. Пусть система РАСТР выдала несколько предполагаемых структур исследуемого вещества. Рассчитаем частоты колебаний и интенсивности в ИК спектрах этих альтернативных соединений и построим соответствующие спектральные кривые. Сравнивая расчетные спектральные кривые с экспериментальным ИК спектром вещества, отберем тот вариант структуры, расчетный спектр которого по форме окажется наиболее близким к экспериментальному. Это и даст окончательное решение задачи о распознавании вещества по его молекулярным спектрам.

Для того чтобы указанная расчетная процедура могла быть реально применена в целях распознавания структуры соединения, необходимо выполнение следующих условий. Должны быть известны все геометрические, силовые и электрооптические параметры атомных группировок, входящих в альтернативные структуры. Должны быть известны полуширины полос в ИК спектрах модельных соединений, родственных рассчитываемым, чтобы этими полуширинами можно было воспользоваться при построении расчетных спектральных кривых. Способ подготовки исходных данных для расчета должен быть настолько простым, чтобы время подготовки данных для расчета не превышало времени подготовки данных для системы РАСТР. Всем этим условиям удовлетворяет метод фрагментарного расчета колебательных спектров.

В настоящее время уже имеется машинная библиотека, содержащая готовые колебательные уравнения таких молекулярных фрагментов, из которых можно автоматически сформировать колебательные уравнения любых алканов, алкенов и соответствующих замещенных бензола. Разработаны способы соединения упомянутых фрагментов друг с другом в их различных сочетаниях и проанализированы спектры многочисленных соединений из указанных выше классов. Это позволило получить сведения о полуширинах элементарных полос поглощения, входящих в сложные перекрытые полосы поглощения таких соединений. Было замечено, что полуширины элементарных полос поглощения обладают свойством переносимости в ряду родственных соединений для спектров, зарегистрированных в одинаковых условиях. Все это создало предпосылки для применения расчетных методов теории ИК спектров к задаче автоматического распознавания структуры вещества.

С целью демонстрации работоспособности описанного подхода приведем результаты решения двух задач, выданные этой системой. На рис. 29 в средней части рисунка изображен ИК спектр

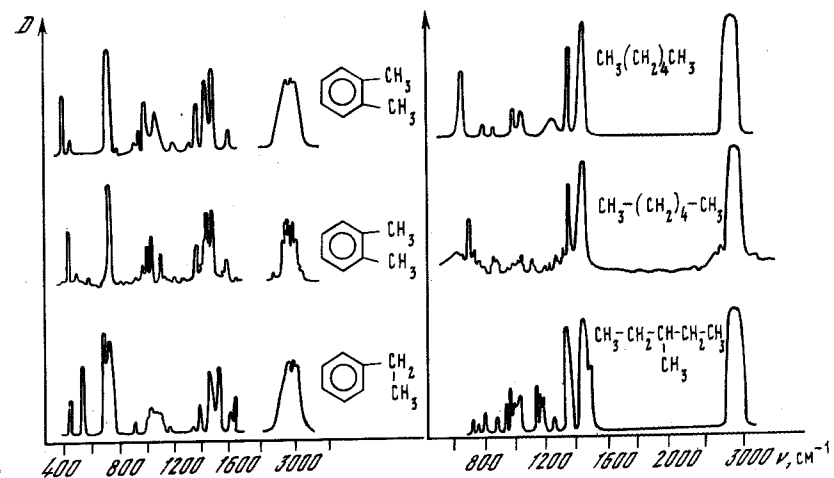


Рис. 29. Примерение расчета к распознаванию вещества по его спектру

соединения и его структурная формула. Сверху и снизу изображены две структурные формулы, выданные системой РАСТР в качестве ответа. Видно, что во всех случаях ответ содержит наряду с верной структурой и альтернативную, обладающую тем же набором характеристических частот колебаний.

Для всех структур, содержащихся в ответах системы РАСТР, фрагментарным способом были сформированы колебательные уравнения и были построены расчетные кривые ИК поглощения. Необходимо отметить, что, соединяя библиотечные фрагменты друг с другом, мы не могли полностью учесть все поправки к силовым и электрооптическим параметрам формируемых уравнений. Это можно сделать, решая обратные спектральные задачи. Но в данном случае мы не могли ставить обратных задач, так как при распознавании действительно неизвестного соединения требуется именно априорное построение спектральной кривой поглощения для каждого варианта структуры. Поэтому, соединяя фрагменты друг с другом, мы вносили в силовые и электрооптические параметры поправки по аналогии с рассчитанными ранее родственными соединениями.

Полуширины элементарных полос поглощения также назначались по аналогии с другими соединениями. Естественно, что подобные расчеты не могут дать спектральных кривых, совпадающих с экспериментальными. Такие расчеты можно назвать оценочными. Но если ставится задача распознавания структуры вещества, оценочные расчеты ИК спектров альтернативных структур могут оказаться вполне достаточными. Неточности, допущенные в этих расчетах, войдут в расчетные спектры в качестве систематических погрешностей. Если эти ошибки не очень велики, они не мешают найти среди расчетных спектров наиболее близкий к экспериментальному.

В данном случае для всех анализируемых структур были выполнены именно оценочные расчеты ИК спектров. На рис. 29 верхняя

и нижняя кривые представляют результаты оценочных расчетов для структурных формул, выданных системой РАСТР. Сравнивая эти кривые с экспериментальными, легко видеть, что в области характеристических частот расчетные кривые одинаково хорошо согласуются с экспериментальными, а в области нехарактеристических частот альтернативные структуры дают в расчетных спектрах четкие различия. Это и позволяет однозначно отобрать верные структуры в качестве решения задачи о распознавании вещества по его спектру.

Полученные результаты позволяют надеяться, что с пополнением библиотеки колебательных уравнений новыми фрагментами можно будет опробовать описанную методику для распознавания более широкого класса соединений. В случае успеха будет нетрудно полностью автоматизировать описанный процесс распознавания, как это было предложено в работах [66, 67]. В системе РАСТР имеется возможность формально выяснить, входят ли в структурную формулу атомные группировки, имеющиеся в машинной библиотеке колебательных уравнений молекулярных фрагментов. Выяснив это, система РАСТР может дать команду программе фрагментарного расчета сформировать и решить колебательные уравнения для всех вариантов структуры исследуемого вещества, после чего исследователю останется только сравнить расчетные кривые с наблюдаемым ИК спектром и принять окончательное решение в пользу одного из вариантов структуры.

III. ИНСТРУКЦИЯ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ О КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ НА ЭВМ И ТЕКСТЫ ПРОГРАММ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОГРАММ И ЧИСЛОВЫХ ДАННЫХ

Данный комплекс программ предназначен для работы на машинах ЕС-1020 и на старших моделях ЕС.

Для работы всех программ требуется личный магнитный диск, на котором участок из 150 неразделенных цилиндров (1500 дорожек) отводится под фортрановский файл № 8 прямого доступа; при подготовке файла № 8 к работе оператор модификации программы CLRDSK имеет вид `./UCL B = (K=0, D=400)`, продолжение любое.

Здесь и дальше имеется в виду диск емкостью 7,25 Мб. На диске емкостью 29 Мб файл № 8 будет занимать 750 дорожек.

Этот файл условно разделен на зоны с номерами 1, ..., 11. Каждая из зон от 2 до 11 позволяет постепенно накапливать результаты решения задач о колебаниях одной молекулы, хранить эти результаты и корректировать их по мере надобности; для всех описанных ниже программ номер зоны является единственным паролем, по которому программа определяет, с какой молекулой требуется работать.

В зоны 2 и 3 можно поместить две молекулы, колебательные уравнения которых содержат до 160 колебательных координат. Такие крупные молекулы нельзя помещать в другие зоны.

В зоны 4, 5, 6, 7 можно поместить молекулы, имеющие не более, чем по 80 колебательных координат.

В зоны 8, 9, 10, 11 можно поместить молекулы, содержащие не более чем по 40 колебательных координат.

Пользователь должен сам следить за соответствием номеров зон и допустимых размеров молекул.

Таким образом, на диске могут одновременно храниться до 10 колебательных уравнений различных молекул вместе с результатами решений этих уравнений. После того, как для некоторой молекулы получено окончательное решение, ее колебательное уравнение можно отправить на длительное хранение в библиотеку молекулярных фрагментов на магнитной ленте, в этом случае зону данной молекулы можно считать свободной и использовать под расчет колебаний новой молекулы.

Зона 1 используется программами решения обратных спектральных задач.

Обеспечена совместимость между настоящими программами и ранее опубликованными программами для ЭВМ "Минск-32", сохранен порядок подготовки исходных данных, все форматы исходных данных, поэтому расчет колебательных спектров молекул, выполненный на ЭВМ "Минск-32", может быть полностью воспроизведен настоящими программами, нужно лишь удалить из колоды карт "Минск-32" карты ***НБ и ***КБ, а также заменить имя молекулы на номер зоны. После чего колоду карт для данных программ можно получить простым конвертированием.

Для того чтобы пользователям, имевшим дело с ЭВМ "Минск-32", не пришлось осваивать новую номенклатуру программ, здесь в тексте программы описаны под теми же именами, под которыми они действовали на ЭВМ "Минск-32". В распечатке карт // EXEC указаны действительные имена данных программ в библиотеке ЕС ЭВМ.

В картах управления заданиями для всех программ должен быть описан и назначен файл № 8.

Рекомендуется следующий порядок обращения к программам комплекса. С помощью программы FORMT (формирование матрицы TP) на диске создают информационную таблицу молекулы IT, матрицу направляющих векторов связей молекулы (условное название E), матрицу перехода к естественным колебательным координатам (условное название MTB), матрицу кинематических коэффициентов (условное название TP), матрицу декартовых координат атомов совместно с тремя вспомогательными массивами (COORD), матрицу коэффициентов симметрии (MATPC), матрицу кинематических коэффициентов в координатах симметрии (TS); последние два массива формируются для симметричной молекулы.

Затем обращаются к программе ДИАГ1 (первая диагонализация), с помощью которой диагонализуют матрицу TS (или TP) и создают массивы собственных векторов этой матрицы (условное название LT) и корней из ее собственных чисел (TAY).

Затем с помощью программы FORMU (формирование матрицы UQ) формируют матрицу силовых постоянных в естественных колебательных координатах (условное название UQ) и матрицу силовых постоянных в координатах симметрии, если молекула симметрична (US).

Следующая программа ДИАГ2 осуществляет преобразование матрицы US (или UQ) с учетом результатов работы программы ДИАГ1 и формирует массивы частот колебаний (FREQ), форм колебаний в координатах симметрии (LQS), импульсов в координатах симметрии (LPS), форм колебаний (LQ) и импульсов (LP) в естественных колебательных координатах и смещений атомов в нормальных колебаниях (SHIFT).

Следующая программа ИНТИК (интенсивности поглощения в ИК спектрах) формирует массив электрооптических параметров (MIO) и массив интенсивностей в ИК спектре молекулы (INTIR).

Программа ИНТКР (интенсивности комбинационного рассеяния) формирует массив поляризуемостей связей молекулы и их производных по колебательным координатам (АЛЬФА) и массив интенсивностей в спектре КР (INTRA).

Обращения к упомянутым программам могут содержаться как в одном задании, так и в разных заданиях, лишь бы был обеспечен указанный порядок следования обращений.

Система хранения описаний молекул в разных зонах позволяет резко увеличить производительность работы при отладке моделей молекул и при исследовании различных вариантов одной и той же модели, поскольку упомянутые выше программы действуют независимо друг от друга, будучи связанными лишь числовыми данными. Пусть на диске хранятся все массивы, относящиеся к некоторой молекуле. Желая испытать новый вариант силового поля, пользователь обратится к программе FORMU, которая внесет в уже имеющийся массив UQ требуемые поправки, затем программа ДИАГ2 даст частоты и формы колебаний, соответствующие новому силовому полю. Таким образом, массивы от UQ до SHIFT будут обновлены, а остальные массивы сохранятся прежними. Аналогичным образом можно поступить и с массивами, относящимися к расчету интенсивностей в спектрах ИК и КР.

В момент создания колебательного уравнения программы печатают номера записей в файле № 8, относящиеся к начальным адресам матриц данной молекулы, номера записей печатаются в следующем порядке:

IT, E, B, T, COORD, MATPC, TS, LT, TAY, UQ, US, LQS, LPS, FREQ, LQ, LP, SHIFT, MIO, INTIR, АЛЬФА.

Отрицательная величина номера записи говорит о том, что данная запись еще не создана.

ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ПРОГРАММЫ FORMT

Исходные данные подготавливают в виде нескольких массивов перфокарт. В первом массиве первая карта формата (I3) содержит номер зоны, в которую будет записана информация о молекуле. Затем идет карта с форматом (7I5) - семь целых чисел по пять позиций на каждое число.

Числа на карте идут в следующем порядке и имеют следующий смысл:

- 1) номер молекулы (произвольное число от 1 до 99999). Если молекула включается в библиотеку фрагментов, она будет там храниться под этим номером;
- 2) число атомов в молекуле NA;
- 3) число блоков симметрии NBL. Если молекула несимметрична, NBL=1; если программе поручен автоматический поиск и учет взаимно-ортогональных элементов симметрии второго порядка, NBL > 100. Лучше всего в этом случае отперфорировать какое-нибудь пятизначное число, тогда информационная таблица на соответствующем месте будет содержать <****> - признак заранее неизвестного числа блоков симметрии. Если предполагают учесть симметрию заранее и ввести в машину готовую матрицу симметрии, то NBL заранее определяют при составлении матрицы C.

Если требуется автоматически распознать произвольную группу симметрии и автоматически построить для нее матрицу симметрии, необходимо задать условное число $NBL = 31415$;

4) NQ - число координат растяжения связей. В данной программе запрещено полагать $NQ = 0$, например, при расчете неплоских колебаний плоской молекулы;

5) $NALPHA$ - число координат изменения валентных углов на нелинейных участках;

6) $NGAMMA$ - число координат изменения углов на линейных участках молекулы;

7) NHI - число неплоских координат.

Любое из трех последних чисел может быть равно нулю. При обнаружении ошибки программа печатает на АППУ информационную таблицу и останавливается. При этом порядковый номер ошибочного числа печатается в десятой позиции таблицы.

Следующий массив данных содержит информацию о направляющих векторах связей и о вспомогательных векторах.

Первая карта массива имеет формат (2I5) и содержит число вводимых векторов с заранее известными проекциями (ЧИВ) и количество чисел в инструкции по расчету неизвестных проекций векторов через известные (ЧРВ). Как ЧИВ, так и ЧРВ по отдельности могут быть равны нулю, но не одновременно.

Если $ЧИВ > 0$, то дальше подготавливают карты, каждая из которых содержит номер готового вектора и его проекции на оси x , y , z (по одной карте на вектор). Каждая карта перфорируется по формату (I4, 3F11.7), векторы должны быть единичными. Порядок следования готовых векторов безразличен. Номера векторов могут лежать в диапазоне от 1 до 100.

Если $ЧРВ > 0$, то дальше по формату (10I8) должна быть отперфорирована инструкция вычисления векторов через известные векторы. В машине всегда хранятся готовые векторы координатных ортов $E101(1, 0, 0)$, $E102(0, 1, 0)$ и $E103(0, 0, 1)$. Инструкция вычисления векторов представляет собой совокупность записанных в порядке вычисления векторов инструкций, соответствующих четырем способам расчета неизвестного вектора через ранее известные или уже рассчитанные векторы.

Инструкция вычисления векторов перфорируется в виде сплошной строки чисел по указанному формату без пробелов между отдельными группами чисел, относящихся к каждому рассчитываемому вектору.

Запрещается указывать значения углов с абсолютной величиной, меньшей 1 мнн.

В инструкции расчета по первому способу записываются следующие числа:

A - номер рассчитываемого вектора A;

1 - номер способа расчета;

B - номер известного вектора B;

ФИ (A, B) - угол между векторами A и B (угол здесь и далее надо задавать с нужным знаком в условном виде ПТТМСС с точ-

ностью до секунд. Например, тетраэдрический угол имеет вид +1092816);

C - номер второго известного вектора C;

ФИ (A, C) - угол между векторами A и C.

Оба угла в первом способе могут быть только положительными. Вектор A находится по ту же сторону плоскости BC, что и векторное произведение $(B \times C)$.

В инструкции расчета по второму способу указываются следующие числа:

A - номер рассчитываемого вектора A;

2 - номер способа расчета;

B - номер первого известного вектора B;

C - номер второго известного вектора C.

Во втором способе вектор A строится как векторное произведение $(B \times C)$ и нормируется к единице.

Для расчета по третьему способу задаются следующие числа:

A - номер рассчитываемого вектора A;

3 - номер способа расчета;

B - номер известного вектора B;

C - номер второго известного вектора C;

ФИ - угол поворота вектора B вокруг вектора C до совпадения с вектором A.

Если смотреть на конец вектора C и вращать вектор B против часовой стрелки, угол ФИ будет положительным. При вращении вектора B по часовой стрелке угол ФИ отрицателен.

Четвертый способ расчета позволяет просуммировать от одного до шести известных векторов, пронормировать сумму к единице и присвоить проекции результирующего вектора рассчитываемому вектору. Для расчета по этому способу нужно записать следующую инструкцию:

A - номер рассчитываемого вектора A;

4 - номер способа расчета;

K - число суммируемых векторов;

B - первый известный вектор в сумме;

C - номер второго известного вектора в сумме, если $K > 1$

и т.д.

При расчете по любому из четырех способов вместо любого из уже известных векторов можно взять противоположный по направлению вектор, указав в инструкции его номер со знаком минус.

Следует иметь в виду, что для каждой связи обязательно должен быть рассчитан или заготовлен вектор, нумерация векторов и связей совпадает. Кроме таких обязательных векторов, можно вводить любые вспомогательные векторы, диапазон номеров обязательных и вспомогательных векторов от 1 до 100.

Последняя карта массива имеет формат (II) и является признаком печати векторов. Если признак =1, то все готовые и рассчитанные векторы, кроме 101, 102, 103, печатаются на АППУ.

При обнаружении ошибок в исходных данных программа печатает на АППУ характер ошибки и прекращает работу. Если ошибка обна-

ружена в инструкции по расчету неизвестных проекций векторов через известные, то программа сообщает, сколько чисел надо отсчитать от начала инструкции, чтобы найти начало участка, в котором содержится логическая или синтаксическая ошибка. Обычно в начале такого участка стоит номер рассчитываемого вектора. Программа не печатает непосредственно этот номер, так как один и тот же вектор может перевычисляться в программе несколько раз, если это удобно исследователю.

Следующий массив карт содержит информацию о массах атомов, длинах связей молекулы и инструкцию формирования матрицы В перехода от декартовых координат к естественным колебательным координатам.

Первым перфорируется по формату (10F7.3) список масс атомов в порядке их нумерации. Программа требует, чтобы массы были даны в А.Е.М. и были бы все больше, чем 1,0, и меньше, чем 1000,0... Рекомендуется для водорода приводить спектроскопическую массу 1,088, однако возможно использование истинной массы водорода.

Вторым перфорируется по тому же формату список длин связей молекулы в ангстремах. Программа требует, чтобы длины связей (S) удовлетворяли условиям $10,0 > S > 0,5$.

Затем по формату (20I4) перфорируется инструкция расчета элементов матрицы В, где в порядке нумерации естественных колебательных координат подряд записаны следующие числа.

Для координаты растяжения связи: АН – номер атома, из которого исходит направляющий вектор данной связи; АК – номер атома, к которому направлен вектор данной связи.

Для координаты изменения валентного угла на нелинейном участке: SA, SB – номера первой и второй связей данного валентного угла соответственно.

Безразлично, какая связь считается первой, и не имеет значения, как направлены векторы связей относительно центрального углового атома.

Для координаты изменения угла на линейном участке: НЮ – номер вектора, перпендикулярного к линейному участку; SA, SB – номера первой и второй связей данного валентного угла соответственно.

Справедливо замечание по поводу предыдущего типа координат.

Для неплоских координат типа выхода связи из плоскости нужно записать шесть чисел: SA, SB – номера первой и второй связей, лежащих в заданной плоскости соответственно; SC – номер связи, выход которой из плоскости надо описать; 700, 700, 700 – служебные числа.

Не имеет значения как ориентированы единичные направляющие векторы трех связей относительно центрального атома, из которого должны исходить все три связи. Требуется выполнение условия

$$\langle (A, B) \neq 180^\circ.$$

Имеет значение для учета симметрии колебаний в каком порядке упомянуты связи А и В. Выход связи С происходит в такую сторону, которая согласуется с правилом буравчика: если вращать бу-

равчик от связи А по кратчайшему пути к связи В, то он будет ввинчиваться туда, куда отклоняется связь С.

Для неплоской координаты типа изменения двугранного угла между двумя плоскостями также записывается шесть чисел: SA, SB – номера связей, через которые проходит первая плоскость (связи А и В имеют общий атом и $\langle (A, B) \neq 180^\circ$); T1 – номер направляющего вектора некоторой связи, вокруг которой вращается первая плоскость. Если смотреть навстречу вектору T1, то плоскость АВ проворачивается против часовой стрелки.

Связь с номером T1 может совпадать с одной из связей А или В, а может быть и самостоятельной, но она должна иметь хотя бы один общий атом со связью А или В. Безразличен порядок, в котором упомянуты связи А и В, но, как ясно из изложенного выше, важно, куда направлен вектор T1. Направление вектора T1 можно временно изменить на противоположное, если указать его номер со знаком минус. Далее идут три числа, описывающие поворот второй плоскости данной неплоской координаты: SC, SD – номера связей, образующих вторую плоскость; T2 – номер вектора, определяющего ось поворота второй плоскости.

Правила выбора этих чисел такие же, как и для первой плоскости. Первая и вторая плоскости не обязательно должны иметь общие атомы, что позволяет вводить координаты взаимного поворота удаленных друг от друга групп атомов.

Если молекула несимметрична или предполагают использовать процедуру автоматического поиска и учета взаимно-ортогональных элементов симметрии второго порядка АМАТС, то больше никакой информации подготавливать не нужно.

Если программе задано распознать произвольную группу симметрии (NBL = 31415), то матрица С, построенная процедурами ИПФП1 и ИПФП2 для крупной молекулы, может оказаться технически непригодной. В таком случае эти процедуры требуют подготовить и ввести дополнительный массив карт.

В массиве первая карта формата (I4) задает признак REG, управляющий режимом работы.

Если REG=0, программа заканчивает работу;

если REG > 0, программа исключает некоторые блоки симметрии. В таком случае на следующей карте формата (20I4) перфорируют число исключаемых блоков и их номера, руководствуясь распечатанным на АППУ списком блоков.

Если REG < 0, то отбрасываются N последних генераторов симметрии. В этом случае перфорируют еще две карты, обе формата (I4), первая из них задает IPR – признак повторения проверки, вторая задает N. Если IPR < 0, то после преобразования матрицы С программа снова проверяет ее пригодность и может при необходимости затребовать еще раз массив REG. Если IPR > 0, то после преобразования матрицы С программа без проверки продолжает работу.

Если матрица С составлена исследователем, то она вводится в виде следующего массива карт, где вся информация перфорируется по формату (20I4).

Первая карта массива содержит строку NS порядков блоков симметрии. Данная программа требует, чтобы выполнялось условие: $NS \leq 15$; число строк матрицы C(NC) меньше или равно N, т.е. число координат симметрии может быть меньше порядка колебательного уравнения в естественных координатах. Это удобно при наличии вырождений по симметрии так как можно отбросить часть повторяющихся частот колебаний в вырожденных блоках симметрии.

Далее перфорируется записанная в условном виде матрица C. Первым перфорируется количество чисел в условной записи матрицы C, затем, начиная со второго числа этой же карты, перфорируется сама условная запись матрицы C в следующей форме:

число нулевых элементов в первой строке матрицы;
номер столбца и значение соответствующего элемента;
номер следующего столбца и т.д.;
та же информация для второй строки и т.д.

Значения элементов изображаются целыми числами; поскольку матрица C вводится ненормированной, не представляет особого труда записать условными целыми числами коэффициенты симметрии для любой точечной группы симметрии.

Программа вызывается картой // EXEC FRMTP

РАБОТА С ПРОГРАММОЙ DIAG1

Эта программа вводит единственную карту формата (I3) с номером зоны.

Программа вызывается картой // EXEC DIAG1

ПОДГОТОВКА ДАННЫХ ДЛЯ ПРОГРАММЫ FORMU И УПРАВЛЕНИЕ ПРОГРАММОЙ

Для этой программы должен быть подготовлен по формату (I3) номер зоны, а затем массив карт с информацией о матрице UQ.

Первая карта массива имеет формат (I1), по которому перфорируют числа либо 0, либо 1, что является признаком режима работы программы. Если отперфорирован 0, программа считает, что матрица UQ молекулы создается впервые (с нуля). В таком случае в машину должна быть введена полная информация об элементах матрицы UQ. Если отперфорирована единица, программа будет считать, что необходимо подправить сформированную ранее матрицу UQ данной молекулы. Эта ситуация встречается при испытаниях различных вариантов силового поля одной и той же молекулярной модели. Тогда к программам FORMT и DIAG1 можно не обращаться, а вызвать сразу программу FORMU, которая прочтет имеющуюся в данной зоне матрицу UQ, исправит ее и запишет обновленную матрицу UQ на то же самое место. Если молекула симметрична, будет рассчитан и записан на свое место новый вариант матрицы US.

Во втором режиме машина читает матрицу UQ с диска и вносит в нее те исправления, которые наметил исследователь. Клетки, не подвергшиеся изменениям, остаются неизменными, поэтому во

втором режиме необходимо подготавливать данные не обо всех элементах матрицы, а лишь о тех, которые должны быть заменены.

Матрица UQ или ее коррекция во втором режиме может быть подготовлена и введена в машину двумя способами, причем можно пользоваться этими способами одновременно. Первый способ позволяет задать силовую постоянную $U(I, J)$ взаимодействия естественных координат с номерами I и J (для диагонального элемента $I=J$) и поручить машине найти все физически эквивалентные данному взаимодействию. Машина поместит характерный элемент UIJ во все клетки матрицы UQ, эквивалентные клетке I, J. Изотопные эффекты не мешают разыскивать эквивалентные пары взаимодействующих координат. Необходимо только, чтобы длины связей, которым нужно присписать различные силовые постоянные, отличались хотя бы на $0,005 \text{ \AA}$. Этот способ удобно применять, когда молекула содержит заметное количество эквивалентных связей и углов.

Второй способ формирования матрицы UQ или части этой матрицы позволяет ввести заданную группу идущих подряд элементов в матрицу UQ, записанную в машине ее верхним треугольником.

Эти данные подготавливаются в следующем виде. По формату (2I4) надо отперфорировать два числа:

ЧХЭ - число вводимых характерных элементов;

ЧГЭ - число групп вводимых подряд элементов.

Если ЧХЭ > 0, по формату (2I3, F7.3) подготавливают карты, по одной для каждого характерного элемента, каждая карта содержит числа:

I - номер строки матрицы UQ;

J - номер столбца матрицы UQ;

UIJ - значение характерного элемента.

Должно быть $J \geq I$, порядок ввода характерных элементов безразличен.

Если ЧГЭ > 0, то для каждой группы подготавливается следующая совокупность карт. Карта формата (2I3, I5), содержащая три числа:

I - номер строки матрицы UQ;

J - номер столбца матрицы UQ (J больше или равно I);

K - количество вводимых подряд элементов, начиная с клетки I, J.

Дальше по формату (10F7.3) перфорируют значения элементов данной группы.

Порядок ввода групп элементов безразличен. Второй способ ввода элементов матрицы UQ абсолютен, т.е. независим от геометрии молекулы. Если по первому способу заполнена некоторая клетка матрицы, а затем она попала в одну из вводимых групп элементов, то информация, хранящаяся в данной клетке, будет затерта и заменена последним значением элемента, вводимого вместе с группой других элементов.

Программа проверяет, нет ли нулевых или отрицательных диагональных элементов в матрице UQ.

Программа вызывается картой // EXEC FORMU

РАБОТА С ПРОГРАММОЙ DIAG2

Данная программа вводит единственную карту формата (I3) с номером зоны.

Программа вызывается картой // EXEC DIAG2

Программа печатает на АППУ частоты колебаний молекулы по блокам симметрии.

РАБОТА С ПРОГРАММОЙ ИНТИК

Программа вводит карту формата (I3) с номером зоны и массив карт с электрооптическими параметрами.

Первая карта этого массива имеет формат (I1) и содержит признак режима работы программы. Если отперфорирован нуль, программа вводит всю информацию об электрооптических параметрах молекулы. Если отперфорирована единица, программа считывает уже имеющийся на диске массив МЮ, вводит карты с информацией об исправлениях, которые пользователь вносит в старый вариант совокупности электрооптических параметров, и записывает новый массив МЮ на диск. Это позволяет значительно сэкономить время при испытании нескольких вариантов совокупности электрооптических параметров молекулы так же, как и при работе с вариантами матрицы UQ.

Совокупность электрооптических параметров или исправлений к ним подготавливают следующим образом.

По формату (I4) на отдельной карте перфорируют КМЮ – количество группировок вводимых дипольных моментов. Если программа работает во втором режиме, КМЮ может быть равно нулю.

Для каждой вводимой группировки дипольных моментов по формату (2I4) перфорируют карту с числами J и NMЮ, где J – номер элемента в строке дипольных моментов, начиная с которого вводится группа чисел, NMЮ – количество вводимых подряд чисел. Далее по формату (10F7.3) перфорируют значения вводимых дипольных моментов связей молекулы.

После того, как подготовка данных о дипольных моментах закончена, подготавливают данные об элементах матрицы DMЮ/DQ. Следующая карта перфорируется по формату (2I4) и содержит числа NF (количество характерных элементов матрицы DMЮ/DQ) и NG (количество групп элементов DMЮ/DQ, вводимых в групповом режиме). Если программа работает во втором режиме, то оба этих числа могут быть равны нулю.

Характерные элементы DMЮ/DQ вводятся отдельными картами с форматом (2I3, F7.3), первые два числа – это номера I и J строки и столбца матрицы DMЮ/DQ, а третье число – характерный элемент DMЮ/DQ. Машина сама найдет физически эквивалентные клетки матрицы, куда надо поместить элементы, равные DMЮI/DQJ.

Если элементы DMЮ/DQ вводят в адресно-групповом режиме, то для каждой группы перфорируют карту по формату (2I3, I4), содержащую три числа – I, J, K, где K – число вводимых подряд эле-

ментов начиная с клетки I, J; за этой картой по формату (10F7.3) перфорируют значения элементов данной группы.

Замечание. Если какие-либо параметры из совокупности электрооптических параметров модели молекулы предполагают уточнить с помощью обратной электрооптической задачи, то исходные значения таких параметров должны быть отличными от нуля.

Программа вызывается картой // EXEC INTIR

РАБОТА С ПРОГРАММОЙ ИНТКР

Для данной программы приготавливают карту формата (I3) с номером зоны. Затем идет массив карт с информацией о направляющих векторах главных осей тензоров поляризуемостей связей молекулы. Следует иметь в виду, что в качестве первого направляющего вектора главной оси каждого тензора поляризуемости каждой связи программа использует те направляющие векторы связей, которые были приготовлены программой FORMT. Пользователь должен подготовить информацию о вторых направляющих векторах главных осей каждого тензора. Третью ось и ее направляющий вектор программа приготовит для каждой связи самостоятельно как векторное произведение первых двух векторов. Таким образом, программа требует ввода информации именно о направлении вторых главных осей тензоров поляризуемости каждой связи. Техника подготовки инструкции по расчету вторых векторов такая же, как и по расчету первых векторов, т.е. можно вводить векторы с известными проекциями и рассчитывать неизвестные проекции векторов через известные проекции других векторов теми четырьмя способами, которые были описаны в инструкции к программе FORMT. Надо только иметь в виду, что вторые векторы нумеруются, начиная с номера 201 и до номера 200 + NQ.

Таким образом, вся техника подготовки информации и порядок следования карт в этом массиве остаются такими же, как было описано в инструкции к программе FORMT, только исключается признак печати направляющих векторов.

Следующий массив карт содержит информацию об электрооптических параметрах.

Первые NQ перфокарт перфорируют по формату (3F7.3). Каждая карта в порядке нумерации связей содержит три диагональных составляющих тензора поляризуемости связи, имеющего в своих главных осях диагональный вид.

Затем перфорируется по формату (2I4) карта, содержащая два числа NF и NG, где NF – число тензорных элементов матрицы ДАЛЬФА/DQ, вводимых как характерные элементы, NG – число групп тензорных элементов матрицы ДАЛЬФА/DQ, вводимых в групповом режиме. Если $NF > 0$, вводится NF перфокарт, каждая из которых имеет формат (2I3, 3F7.3) и содержит числа I, J, DA1, DA2, DA3 (номер строки и столбца матрицы ДАЛЬФА/DQ и тензорные элементы, содержащиеся в данной клетке матрицы).

Если $NG > 0$, вводится NG групп карт, в каждой такой группе первая карта имеет формат (213, I4) и содержит числа I, J, KO (номера строки и столбца клетки матрицы ДАЛЬФА/DQ, начиная с которой подряд вводятся KO тензорных элементов), далее группа содержит KO перфокарт формата (3F7.3) с числами DA1, DA2, DA3, которые представляют собой тензорные элементы каждой клетки матрицы ДАЛЬФА/DQ.

Программа вызывается картой //EXEC INTRAMAN

ВЫДАЧА РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ ВЫКОЛ

При работе описанных выше программ на АЦПУ выдается минимальная информация о результатах расчета, вся остальная информация записана на диск, откуда ее можно распечатать программой ВЫКОЛ (выдача информации о колебаниях молекулы). Для программы подготавливают заказ на распечатку в виде массива карт.

Первая карта массива содержит произвольный текст (80 символов), который распечатывается на АЦПУ в виде заголовка. Карта с этим текстом может содержать любые символы, в том числе пробелы.

Затем следует карта формата (I3) с номером зоны, где хранится информация о молекуле.

Затем перфорируют и складывают в указанном ниже порядке 15 карт формата (I1) каждый из которых содержит признак печати. По этому признаку программа выясняет, нужно ли печатать некоторый массив. Если признак равен нулю, массив не печатается. Если признак равен 1 или 2 (для форм колебаний и смещений атомов, когда их нужно привести к нулевым амплитудам), массив выводится на печать.

Порядок следования карт с признаками:

- 1) признак печати массива IT;
- 2) признак печати массива E;
- 3) признак печати масс атомов, длин связей и матрицы B;
- 4) признак печати матрицы TP (на печать выдаются только ненулевые элементы квадратной матрицы TP);
- 5) признак печати координат атомов;
- 6) признак печати матрицы C;
- 7) признак печати матрицы TS;
- 8) признак печати результатов первой диагонализации (эта распечатка может понадобиться только при отладочных работах);
- 9) признак печати матрицы UQ (на печать выдаются только ненулевые элементы квадратной матрицы UQ);
- 10) признак печати матрицы US;
- 11) признак печати форм колебаний в естественных колебательных координатах;
- 12) признак печати форм колебаний в координатах симметрии;
- 13) признак печати смещений атомов в нормальных колебаниях;

14) признак печати электрооптических параметров (строка дипольных моментов выдается полностью, а из матрицы DMЮ/DQ печатаются только ненулевые элементы);

15) признак печати направляющих векторов главных осей тензоров поляризуемостей связей и элементов тензоров поляризуемостей.

Последняя карта массива перфорируется по формату (F5.2) и содержит значение уровня дискриминации при печати форм колебаний RLEV. Уровень RLEV задается в процентах. Программа для каждого нормального колебания печатает только те элементы столбца форм, которые составляют не менее RLEV процентов от максимального элемента данного столбца. Это позволяет быстро оценить вклад различных колебательных координат в данное нормальное колебание. Величина RLEV используется программой только в тех случаях, когда есть заказы на распечатку форм колебаний.

Программа вызывается картой //EXEC OUTVIBR

ОРГАНИЗАЦИЯ БИБЛИОТЕКИ ФРАГМЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ИК СПЕКТРОВ

Колебательное уравнение любой молекулы, если его порядок не превышает 80, может быть записано в библиотеку фрагментов для дальнейшего использования в виде стандартного фрагмента при автоматическом синтезе колебательного уравнения новой молекулы. Для включения в библиотеку колебательное уравнение фрагмента должно быть предварительно приготовлено на диске с помощью описанных программ или с помощью программы ФОКУС.

Библиотека фрагментов хранится на МЛ в виде массива БИБИК (библиотека фрагментов для расчета ИК спектров); в первой зоне массива имеется каталог фрагментов, записанных в библиотеку. Каталог содержит, в частности, библиотечные номера фрагментов. Номера могут быть произвольными целыми числами (до 5 разрядов), которые присваиваются молекуле при составлении исходных данных для программ FORMT или ФОКУС. Однако в библиотеке не может быть двух фрагментов с одинаковыми номерами, порядок следования фрагментов в библиотеке определяется хронологией их включения в библиотеку и для пользователя не имеет значения. При включении в библиотеку нового фрагмента массив БИБИК удлиняется, а каталог фрагментов соответственно изменяется.

Массив БИБИК может содержать не более 100 фрагментов.

Перед включением первого фрагмента в библиотеку массив БИБИК с очищенным каталогом должен быть создан на МЛ с помощью программы КАТФР (каталог фрагментов).

Программа создает на магнитной ленте, которую будем условно называть **МЛО, фортрановский файл № 4; к файлу № 8 программа КАТФР не обращается.

Программа вызывается картой //EXEC CATFR

Программа КАТФР записывает на МЛ **МЛО массив БИБИК с пустым каталогом и заканчивает работу.

Включение фрагмента в библиотеку происходит после окончания работы программ ИНТИК или ФОКУС. Включает фрагмент в библиотеку программа БИБФР (библиотека фрагментов).

Программа БИБФР имеет дело с файлом № 8 на диске и с двумя фортрановскими файлами на лентах, которые мы условно назовем **МЛО и **МЛ2:

1) **МЛО – лента, на которой находится исходный массив БИБИК. Это может быть массив с пустым каталогом, только что подготовленный программой КАТФР, либо ранее созданный программой БИБФР, частично заполненный массив БИБИК. С программной точки зрения на этой ленте находится входной файл № 4;

2) **МЛ2 – лента, на которую будет записан массив БИБИК, дополненный колебательным уравнением вновь рассчитанного фрагмента.

С программной точки зрения на ленте **МЛ2 создается выходной фортрановский файл № 10, поэтому лента **МЛ2 должна быть предварительно подготовлена средствами системы ДОС или ОС к записи.

Программа вызывается картой // EXEC LIBFR

Массив исходных данных к программе состоит из двух карт. На первой карте могут содержаться пробивки во всех 80 колонках. На этой карте можно поместить произвольный пояснительный текст, который будет отпечатан на АППУ в качестве заголовка или комментария к технической документации данного фрагмента, вторая карта формата (I3) содержит номер зоны с информацией о молекуле, включаемой в массив БИБИК.

Программа считывает массивы с диска и ленты и записывает их в новый массив БИБИК на МЛ **МЛ2. На АППУ после пояснительного текста печатается техническая документация фрагмента: библиотечный номер фрагмент, число атомов, число связей, рисунок, изображающий расположение атомов фрагмента в пространстве (ось x направлена на рисунке горизонтально слева направо, ось z – на нас), порядок вхождения атомов в естественные колебательные координаты фрагмента. Рисунок, выполненный машиной, легко дополнить направляющими векторами связей, так как номера атомов, входящих в координату растяжения связи, печатаются в следующем порядке: 1) номер атома, из которого исходит направляющий вектор связи, 2) номер атома, к которому направлен вектор связи.

Если программа обнаружит, что номер включаемого в библиотеку фрагмента уже имеется в каталоге библиотеки, то она после паузы введет карту формата (I5) с новым номером, который будет присвоен включаемому фрагменту.

Затем проверка повторяется.

После окончания работы программы необходимо дополнить техническую документацию фрагмента обращением к программе ВЫКОЛ для распечатки матрицы UQ и электрооптических параметров МЮ и DMЮ/DQ.

Таким образом, включение молекулы в библиотеку фрагментов автоматически сопровождается документированием фрагмента, что необходимо для дальнейшей работы по программе ФОКУС.

ПРОГРАММА ФОКУС

(фрагментарная организация колебательного уравнения с поиском симметрии)

Данная программа позволяет синтезировать колебательное уравнение молекулы, если все ее фрагменты ранее записаны в библиотеку фрагментов на МЛ. Фрагментом называется такая молекула, включение которой в данную большую молекулу не потребует введения новых колебательных координат. Колебательные координаты фрагмента при его включении в молекулу могут быть изменены по следующим параметрам: массы атомов фрагмента, длины связей фрагмента, и могут быть отброшены ненужные колебательные координаты.

Два вызываемых из библиотеки фрагмента соединяются друг с другом путем наложения валентной связи одного фрагмента на валентную связь второго фрагмента. Возникает общая связь молекулы. Чтобы описание данной связи не повторялось в колебательном уравнении дважды, координата растяжения связи второго (подшиваемого) фрагмента автоматически отбрасывается. На концах общей связи программа оставляет те атомы, которые принадлежат скелетам первого и второго фрагментов, а концевые атомы двух накладываемых друг на друга связей отбрасываются, длина общей связи получается равной длине этой связи в первом из сшиваемых фрагментов. Силловые постоянные взаимодействия общей связи с остальными координатами как первого, так и второго из сшиваемых фрагментов сохраняются в сшитой молекуле. Это же касается и производных от дипольного момента общей связи по координатам обоих сшиваемых фрагментов.

Об изменении всех остальных параметров фрагментов надо позаботиться заранее, отразив их в исходных данных.

Основные ограничения программы: 1) количество сшиваемых фрагментов ≤ 10 ; 2) порядок уравнения любого фрагмента ≤ 80 ; 3) порядок получаемого уравнения ≤ 160 ; 4) количество атомов в сшитой молекуле ≤ 52 ; 5) количество связей в сшитой молекуле ≤ 52 .

Любой фрагмент вызывается из библиотеки по его номеру (библиотечный номер фрагмента). В дальнейшем будем называть подшиваемый фрагмент "новым". Его можно подшить к любому из уже сшитых вместе фрагментов. Чтобы можно было сообщить машине, к какому из фрагментов надо подшить новый фрагмент, программа запоминает, в каком порядке вызывались и присоединялись предыдущие фрагменты. Будем называть их "старыми" фрагментами. Порядковый номер старого фрагмента в молекуле позволяет программе определить, к какому из старых фрагментов надо подшивать новый.

ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ПРОГРАММЫ ФОКУС

Исходные данные готовятся в виде массива перфокарт. Первая карта перфорируется по формату (2I5, I2) и содержит следующие числа:

1) номер формируемой молекулы – произвольное целое число. Возможно, это будущий библиотечный номер, если синтезированную

молекулу предполагают включить в дальнейшем в библиотеку фрагментов;

2) NBL - число блоков симметрии в формируемой молекуле. Если заранее ясно, что молекула несимметрична или не содержит ни одного элемента симметрии второго порядка, то $NBL=1$; если известно, что синтезируемая молекула будет содержать хотя бы один элемент симметрии второго порядка, $NBL > 100$ - условное число, которое заставит программу искать элементы симметрии второго порядка и автоматически формировать матрицу коэффициентов симметрии. Если требуется автоматически распознать произвольную группу симметрии и автоматически построить для нее матрицу симметрии, то $NBL = 31415$;

3) NFRM - число фрагментов, входящих в молекулу (считаются все фрагменты, в том числе и одинаковые).

Для каждого нового вызываемого и подшиваемого фрагмента заготавливают следующую совокупность карт.

1. Карта с форматом (15, 412), содержащая следующую информацию:

1) IFRL - номер вызываемого из библиотеки фрагмента (библиотечный номер фрагмента);

2) IFRM - порядковый номер того старого фрагмента, к которому надо подшить новый фрагмент. Для первого нового фрагмента $IFRM = 0$;

3) NEXM - число заменяемых масс атомов в новом фрагменте;

4) NEXS - число заменяемых длин связей в новом фрагменте;

5) NTHRQ - число отбрасываемых колебательных координат нового фрагмента. Можно отбросить не более 60 координат.

Следует помнить о том, что все замены масс, длин связей и удаления ненужных координат возможны только в момент вызова фрагмента из библиотеки. Присоединяя новый фрагмент к совокупности уже считанных старых фрагментов, программа стремится перенести в молекулу параметры из старых фрагментов, за исключением масс концевых атомов общих связей, которыми осуществляется стыковка; поэтому обо всех заменах и об удалении лишних координат надо заботиться заранее. Надо помнить и о том, что программа самостоятельно заменит длину общей связи нового фрагмента на длину соответствующей связи старого фрагмента, а также автоматически отбросит координату растяжения общей связи нового фрагмента, так что в исходных данных этого отражать не нужно.

2. Следующая карта имеет формат (412, 213, 18). Для первого вызываемого фрагмента эта карта опускается. Карта содержит следующие числа:

1) IA1 - номер атома (библиотечный) старого фрагмента, принадлежащий скелету старого фрагмента. Этот атом останется после стыковки скелетным атомом старого фрагмента и его масса после стыковки не изменится;

2) IA2 - номер накладываемого на IA1 концевого атома общей связи нового фрагмента. Этот атом будет отброшен программой, поэтому о его массе заботиться не надо. Программа использует

лишь номер этого атома для поиска общей связи и ее ориентации в пространстве;

3) JA1 - номер второго атома старого фрагмента, принадлежащего той же связи, что и IA1. При стыковке атом JA1 является концевым атомом связи старого фрагмента и будет отброшен, поэтому о его массе заботиться не надо;

4) JA2 - номер накладываемого на JA1 атома нового фрагмента. Это должен быть второй атом общей связи нового фрагмента. Программа оставит его в скелете нового фрагмента после его стыковки, сохранив его массу;

5) IS1 - номер (библиотечный) связи старого фрагмента;

6) IS2 - номер связи нового фрагмента. Угол между направляющими векторами связей IS1 и IS2 программа сделает минимальным, вращая новый фрагмент вокруг общей связи со старым фрагментом. Если ориентировать новый фрагмент не нужно, то $IS1=IS2=0$. IS1 или IS2 могут указываться со знаком минус, если надо изменить направление вектора при поиске минимального угла между ними (программа ищет минимальный угол между векторами, а не связями);

7) IF1 - условное число, изображающее дополнительный угол поворота нового фрагмента вокруг общей связи после нахождения минимального угла между векторами связей IS1 и IS2. Угол записывают в виде $\pm ГГГМСС$. Указанный дополнительный поворот позволяет получить произвольную наперед заданную поворотную конформацию шиваемой молекулы.

3. Следующая карта содержит информацию об изменении силового и электрооптических параметров общей связи после стыковки (для первого фрагмента эта карта опускается). Карта имеет формат (3F6.3) и содержит три числа:

1) новое значение диагонального элемента UQ общей связи;

2) новое значение дипольного момента этой связи MЮ;

3) новое значение производной от дипольного момента общей связи по координате растяжения этой же связи.

Следует иметь в виду, что значение MЮ=0 для общей связи побуждает программу присвоить всей соответствующей строке матрицы DMЮ/DQ нулевые значения.

Ввод параметров общей связи после стыковки позволяет в первом приближении учесть неаддитивность соединения фрагментов. Более подробный учет неаддитивности можно выполнить после окончания работы программы ФОКУС, внося любые исправления в матрицы UQ, MЮ и DMЮ/DQ вновь синтезированной молекулы с помощью программы FORMU и ИНТИК, как это было описано выше.

4. Следующая карта имеет формат (10(12, F6.3)) и содержит информацию о заменах масс атомов в новом фрагменте (не перфорируется, если $NEXM=0$): IAТ - номер атома нового фрагмента, массу которого надо заменить; АТ - новое значение массы этого атома в А.Е.М. и так далее.

5. Следующая карта имеет формат (10(12, F6.3)) и содержит информацию о заменах длин связей нового фрагмента (опускается, ес-

ли $NEXS = 0$): ISG – номер связи нового фрагмента, длину которого надо заменить; SG – новое значение длины этой связи, A и так далее.

Длину связи, общей со старым фрагментом, менять не надо, так как она изменится автоматически и станет равной длине связи старого фрагмента.

6. Список номеров выбрасываемых координат нового фрагмента перфорируют по формату (2013). Если $NTHRQ = 0$, эту карту опускают. Координату растяжения общей со старым фрагментом связи здесь указывать не надо, так как она будет отброшена автоматически.

7. После всех карт, содержащих информацию о соединении друг с другом фрагментов, по формату (13) следует отперфорировать карту с номером зоны на диске, куда будет помещено колебательное уравнение сшитой молекулы.

РАБОТА С ПРОГРАММОЙ ФОКУС И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ ДАННЫХ ДРУГИМИ ПРОГРАММАМИ

Программа ФОКУС работает с тремя файлами; входной файл № 10 на ленте ** M12 содержит массив БИБИК с молекулярными фрагментами;

файл № 8 на диске, в одну из зон которого будет записано колебательное уравнение сшитой молекулы;

файл № 9 на диске, используемый в качестве буфера. Это файл прямого доступа, занимающий 8 цилиндров (80 дорожек). При подготовке к работе файла № 9 оператор модификации программы CLRDSK имеет вид //UCL B = (K = 0, D = 400), продолжение любое.

После работы программы ФОКУС файл № 9 становится ненужным.

Программа вызывается картой //EXEC TRICSTRAC

Программа ФОКУС выдает на АЦПУ протокол сшивания молекулы из фрагментов и, если не обнаружено ошибок, печатает таблицу соответствия колебательных координат сшитой молекулы. Первый столбец таблицы представляет библиотечную нумерацию естественных координат каждого фрагмента. Следующие столбцы расположены в порядке подшивания фрагментов. В каждом таком столбце напротив библиотечного номера стоит тот номер, который присвоен данной естественной координате в сшитой молекуле. Знак минус при номерах координат растяжения общих связей имеет служебный характер и не должен приниматься во внимание. Таблица соответствия нужна для того, чтобы в дальнейшем вносить изменения в матрицы силовых постоянных и электрооптических параметров.

После окончания работы программы ФОКУС следует обратиться к программе ДИАГ1, затем к программе FORMU, которая во втором режиме позволит внести нужные изменения в сшитую матрицу UQ и поместит исправленные матрицы на диск. Если исправлять матрицу UQ не нужно, можно сразу обратиться к программе ДИАГ2. Затем следует обратиться к программе ИНТИК, которая во втором

режиме работы введет в подготовленный массив M10 нужные изменения и рассчитает интенсивности в ИК спектре молекулы.

Если в подготовленный массив M10 никаких изменений вносить не нужно, массив карт M10 для программы ИНТИК во втором режиме должен быть подготовлен следующим образом.

Признак режима работы = 1; KM10 = 0; NF = 0; NG = 0.

Интенсивности в спектре КР можно рассчитать для сшитой молекулы по той же инструкции, которая была дана для программы ИНТКР, однако, программа ФОКУС не позволяет готовить информацию о тензорах поляризуемости связей молекулы фрагментарным способом, поэтому информацию нужно готовить для сшитой молекулы так же, как и для обычной молекулы. При составлении исходных данных для программы ИНТКР в этом случае приходится пользоваться информацией о направляющих векторах связей сшитой молекулы (эта информация доставляется программой ВЫКОЛ) и таблицей соответствия координат.

Если симметричная молекула сшивается из фрагментов и процесс подшивания фрагментов не отражает симметрию молекулы, то программа ФОКУС может выдать сообщение о том, что 2-я симметризация дала неблочность. Это получается из-за того, что при несимметричном сшивании фрагментов матрица U молекулы получается несимметричной. Аварийное завершение работы программы ФОКУС в этом случае не мешает продолжению работы с полученным колебательным уравнением. Нужно распечатать матрицу U, проанализировать ее и внести поправки с целью восстановления симметрии матрицы U. Это делается с помощью программы FORMU.

ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ К РЕШЕНИЮ ОБРАТНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ПРОЗА

Решение обратной механической задачи в общем случае позволяет одновременно уточнить матрицы силовых постоянных нескольких родственных молекул на основе информации об их экспериментальных частотах и выбранных исследователем моделей их силовых полей. В частности, это может быть и одна молекула. Результаты решения прямой механической задачи (массивы с условными названиями IT, MATPC, LT, US, TAU и LS) для заданного ряда родственных молекул должны быть собраны на личном диске исследователя. Программа ПРОЗА подготавливает эти данные к решению обратной задачи, создавая в 1-й зоне файла № 8 файл обратной задачи, содержащий, кроме того, матрицы производных DU/DX.

Исходные данные для программы ПРОЗА подготавливают следующим образом. Вначале перфорируют массив карт, общий для всех участвующих в задаче молекул.

Первая карта массива имеет формат (413) и содержит следующие числа:

1) NMOL – число молекул, участвующих в задаче;

2) NEF – число тех экспериментальных частот, к которым надо подтянуть расчетные частоты молекулы (не более 100);

3) NX - число варьируемых параметров в матрицах силовых постоянных молекул (не более 50);

4) LIMIT - признак наложения ограничений на варьируемые параметры (при LIMIT=0 вводятся ограничения на варьируемые параметры, при LIMIT=1 варьировании параметров ведется без ограничений).

Далее по формату (10F8.2) перфорируют одну или несколько карт, где в произвольном порядке записаны значения тех экспериментальных частот, с которыми будут сравниваться расчетные частоты, частоты даются в обратных сантиметрах.

Затем перфорируют по формату (10F8.2) карты с начальными значениями варьируемых параметров, которые должны быть записаны в порядке их нумерации.

Если LIMIT=0, следует отперфорировать карты с заданными нижними пределами, а затем карты с заданными верхними пределами вариации параметров в порядке их нумерации, формат для этих карт остается тем же.

После этого для каждой молекулы, участвующей в решении обратной задачи, подготавливают три массива карт.

Первый массив состоит из единственной карты формата (I3) с номером зоны, где записана информация о данной молекуле.

Второй массив содержит информацию о матрице DU/DX. Первая карта массива имеет формат (2I4, I1) и содержит три числа: NF, NG и IPRINT.

Если IPRINT = 1, на печать будет выдана матрица DU/DX в условной форме (для каждой ненулевой клетки печатается номер строки, номер столбца и номер варьируемого параметра).

Если IPRINT = 0, печати DU/DX не будет.

Если число характерных представителей варьируемых параметров NF > 0, то перфорируют NF карт по формату (3I3), каждая из которых содержит три числа: I, J, NIJ. Программа внесет номер варьируемого параметра NIJ во все клетки матрицы DU/DX, физически эквивалентные клетке с индексами I, J (J должно быть больше или равно I).

Если число групп параметров, вводимых в групповом режиме, NG > 0, то перфорируют NG групп карт. В каждой группе первая карта с форматом (3I3) содержит три числа: I, J, KO, затем по формату (10I3) перфорируют карты, содержащие KO идущих подряд, начиная с клетки (I, J), номеров варьируемых параметров, которые предполагают ввести в матрицу DU/DX.

В массиве MATDU любой номер варьируемого параметра может быть задан со знаком минус, это заставит программу изменить знак поправки к данному параметру перед ее внесением в текущее значение параметра.

Третий массив содержит информацию, записанную по блокам симметрии данной молекулы, о том, какую расчетную частоту необходимо приблизить и к какой именно экспериментально наблюдаемой частоте.

Для каждого блока симметрии данной молекулы перфорируют следующую информацию: NRFB - число уточняемых в данном блоке частот, IPRINT - признак печати производных, формат (I3, I1).

Если IPRINT = 1, будут выданы производные от всех квадратов частот (деленных на 1000) данного блока по варьируемым параметрам.

Если IPRINT = 0, производные не печатаются.

Если NRFB > 0, то далее по формату (10I3) перфорируют карты, содержащие NRFB пар номеров частот; в каждой паре первым идет порядковый номер уточняемой расчетной частоты в данном блоке, а вторым идет номер той экспериментально наблюдаемой частоты, к которой надо приблизить значение данной расчетной частоты. На одной карте можно разместить информацию о пяти парах сравниваемых частот. Задание информации об уточнении частот в виде пар номеров сравниваемых частот позволяет работать с вырожденными по симметрии или со случайно вырожденными частотами: для того чтобы две или три частоты из разных блоков симметрии (или из одного и того же блока) подтягивались к одному и тому же значению экспериментально наблюдаемой частоты, необходимо в парах номеров для данных частот вторые номера указать одинаковыми.

Программа вызывается картой // EXEC PROSA

ПРОГРАММА РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ОБРАЗ

Эта программа вводит следующий массив карт.

Первая карта массива с форматом (3I3) содержит числа: NITER, LERR, IPRINT. NITER задает максимальное число итераций при решении обратной задачи. При LERR = 0 программа вычисляет погрешности уточненных параметров только на последней итерации. При LERR > 0 погрешности параметров вычисляются на каждой итерации. По признаку IPRINT = 0 или IPRINT > 0 результаты уточнения параметров выдаются соответственно на последней либо на всех итерациях.

Вторая карта массива с форматом (3F10.5) содержит три числа: EPS, DXMAX, PARAM. EPS задает точность решения обратной задачи, т.е. изменение суммы квадратов невязок экспериментальных и расчетных величин $(\text{НЮ}/1000)^2$, где НЮ - частота нормальных колебаний в обратных сантиметрах. DXMAX определяет максимальную допустимую величину изменения каждого параметра в одной итерации. Эта величина позволяет управлять скоростью движения суммы квадратов невязок частот при их движении к минимуму от итерации к итерации. PARAM является параметром процедуры поддержания первоначального отнесения частот в итерациях. Процедура ищет для каждой частоты, полученной на данной итерации, соответствующую ей частоту на прежней итерации среди тех частот, которые отличаются от данной не более чем на PARAM обратных сантиметров.

При первом обращении к программе ОБРАЗ рекомендуется задавать приблизительно такую информацию: NITER = 4, LERR = 1, IPRINT = 1, EPS = 0,0001, PMAX = 0,1, PARAM = 1000,0.

Программа вызывается картой // EXEC OBRAZ

Конец работы программы определяется либо по числу итераций, либо по изменению суммы квадратов невязок частот.

После окончания работы программы к ней можно обратиться снова, при этом можно частично или полностью изменить ее исходные данные. Машина продолжит итерации и решение может быть улучшено.

ПОДГОТОВКА К РЕШЕНИЮ ОБРАТНОЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ ПОЭЗА

Обратная электрооптическая задача позволяет уточнять одновременно электрооптические параметры нескольких родственных молекул путем сближения расчетных и экспериментально наблюдаемых интенсивностей и ИК спектре. Результаты расчета интенсивностей этих молекул должны храниться на личном диске. Программа ПОЭЗА считывает необходимые данные о молекулах и включает их в специальный файл обратной задачи, который создается в зоне № 1. В обратную электрооптическую задачу можно включить не более 6 молекул.

Вначале данная программа вводит массив карт, общий для всей задачи.

Первая карта перфорируется по формату (4I3) и содержит числа: NMOL, NX, NEJ, LIMIT, где NMOL – число участвующих в задаче молекул; NX – число варьируемых в задаче параметров (не более 50); NEJ – число тех экспериментальных значений абсолютных интенсивностей, вернее определяемых из эксперимента величин $(DM_{i0}/DQ)^2$, к которым необходимо приблизить значения расчетных интенсивностей (этих величин может быть не более 100); LIMIT – признак наложения ограничений на варьируемые параметры (LIMIT=0, если вводятся ограничения, иначе LIMIT > 0).

Затем по формату (10F8.4) перфорируют экспериментальные значения абсолютных интенсивностей в ИК спектрах молекул. Порядок следования чисел произволен.

Затем по тому же формату перфорируют начальные значения параметров.

Если LIMIT=0, то затем перфорируют по тому же формату сначала нижние пределы, потом верхние пределы варьирования параметров.

После этого необходимо заготовить по три массива карт для каждой молекулы, участвующей в решении обратной задачи.

Первый массив содержит единственную карту формата (I3) с номером зоны, где записана данная молекула.

Второй массив содержит информацию о том, какие интенсивности следует уточнить.

Первая карта массива с форматом (I3) содержит число NRIM, т.е. число расчетных интенсивностей данной молекулы, сравниваемых

с экспериментальными интенсивностями. Затем по формату (10I3) перфорируют пары номеров сравниваемых интенсивностей. Первым идет порядковый номер расчетной интенсивности данной молекулы, вторым – порядковый номер экспериментальной интенсивности. Следует иметь в виду свойство программы. Если в двух или трех парах вырожденных частот в качестве вторых номеров указать один и тот же номер экспериментальной интенсивности, то к величине этой интенсивности будет подтягиваться сумма расчетных интенсивностей данных вырожденных частот.

Третий массив содержит информацию о распределении варьируемых параметров в строке MIO и в матрице DM_{i0}/DQ данной молекулы.

Вначале по формату (10I3) перфорируют строку DM_{i0}/DX , т.е. распределение номеров варьируемых параметров в строке MIO. Нулевые значения клеток матрицы DM_{i0}/DX перфорировать обязательно.

Затем по формату (2I4) перфорируют карту с двумя числами: NF, NG, где NF – число параметров, вводимых в матрицу $D(DM_{i0}/DQ)/DX$ в виде характерных элементов, NG – число групп чисел, вводимых в эту матрицу в групповом режиме.

Если NF > 0, подготавливают NF карт по формату (3I3). Каждая карта содержит три числа: I, J, NIJ. Программа введет номер варьируемого параметра NIJ во все клетки матрицы $D(DM_{i0}/DQ)/DX$, которые физически эквивалентны клетке с индексами I и J.

Если NG > 0, подготавливают NG групп карт. В каждой такой группе первая карта имеет формат (3I3) и содержит числа I, J, KO. Далее перфорируют карты по формату (10I3) с KO номерами параметров, которые надо ввести подряд, начиная с клетки I, J матрицы $D(DM_{i0}/DQ)/DX$.

Программа вызывается картой // EXEC POEZA

ПРОГРАММА РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ОБРЕЗ

Эта программа вводит две карты.

Первая карта массива с форматом (3I3) содержит три числа: NITER, LERR, IPRINT, где NITER – заданное максимальное число итераций; LERR – признак того, что надо (LERR > 0) или не надо (LERR = 0) вычислять погрешности варьируемых параметров на каждой итерации; IPRINT – признак того, что надо (IPRINT > 0) или не надо (IPRINT = 0) выводить результаты каждой итерации на АЦПУ.

Вторая карта с форматом (2F10.5) содержит два числа: EPS, DMAX, где EPS – минимальное изменение суммы квадратов невязок интенсивностей; DMAX – допустимая величина изменения параметра на каждой итерации.

Программа вызывается картой // EXEC OBREZ

Конец работы программы определяется либо по числу итераций, либо по достижению предельно допустимой величины изменения суммы квадратов невязок расчетных и экспериментальных интенсивностей.

ПРОГРАММЫ ДЛЯ ОБСЛУЖИВАНИЯ БИБЛИОТЕК ФРАГМЕНТОВ

При необходимости можно исключить из массива БИБИК некоторые фрагменты. Это делается с помощью программы OUTFR. Программа работает с лентой МЛО (здесь должен находиться исходный массив БИБИК) и МЛ2 (сюда будет записан новый массив БИБИК). Программа вводит следующие карты.

Первая карта с форматом (11) задает режим работы INDR.

Если $INDR=1$, то программа исключает из библиотеки фрагменты с заданными номерами и переписывает в новую библиотеку остальные фрагменты. Если $INDR=2$, то программа включает в новую библиотеку те фрагменты из старой библиотеки, номера которых задает пользователь, остальные фрагменты в новую библиотеку не переписываются.

Вторая карта с форматом (12) задает NOUT - число выбираемых фрагментов (или число включаемых фрагментов, если $INDR=2$).

Затем по формату (1015) вводятся заданные номера фрагментов.

Программу вызывают картой // EXEC OUTER

Распечатать содержимое библиотеки фрагментов можно с помощью программы PRNTL, которая вызывается картой // EXEC PRNTL

Программа последовательно по фрагментам читает с ленты МЛО массив БИБИК. Содержимое массива печатается на АЦПУ, причем для каждого фрагмента выдается рисунок (как при работе программы БИБФР), сведения о системе естественных колебательных координат, матрицы силовых и электрооптических параметров.

ПРОГРАММА ПАРКР

Программа ПАРКР (параметры комбинационного рассеяния света) рассчитывает вклады в элементы тензора комбинационного рассеяния от различных параметров матриц ALFA и DALFA/DQ.

Программа вводит карту формата (13) с номером зоны.

Затем идет такой же, как в программе ИНТКР, массив карт с информацией о направляющих векторах главных осей тензоров поляризуемостей связей.

Затем вводится массив карт с информацией о распределении номеров параметров в матрицах электрооптических параметров. Первая карта формата (12) содержит количество вводимых карт NALF с номерами параметров поляризуемостей связей молекулы. Если $NALF \neq 0$, то вводится NALF карт с форматом (412). Здесь первое число есть номер связи, а три остальных числа - номера параметров, приписанных поляризуемостям данной связи в направлении ее главных осей.

Затем по формату (214) вводится карта с числами NF и NG.

Если $NF \neq 0$, то вводится NF карт с информацией о размещении характерных параметров в матрице производных от поляризуемостей связей по естественным колебательным координатам. Каждая карта

формата (213, 312) содержит номер связи, номер столбца в матрице DALFA/DQ и номера параметров, стоящих в данной клетке. Программа самостоятельно заполнит все клетки матрицы DALFA/DQ, физически эквивалентные заданной.

Если $NG \neq 0$, то вводятся NG групп значений номеров параметров матрицы DALFA/DQ в групповом режиме. Каждая группа начинается картой формата (213, 14), содержащей номер строки I, номер столбца J матрицы DALFA/DQ и количество заполняемых клеток, начиная с клетки I, J. Затем по формату (312) перфорируют для каждой заполняемой клетки три номера параметров, которые надо приписать данной клетке.

Закончив заполнение матрицы DALFA/DQ, программа вводит карту с форматом (213), содержащую числа NPAR и NFR. Общее число параметров NPAR, от которых рассчитывают вклады в тензор комбинационного рассеяния, не должно быть больше 44. Число частот NFR (количество задаваемых номеров частот, для которых нужно рассчитать вклады) не должно превышать 30.

Последними перфорируют карты формата (1013), содержащие номера частот, для которых надо рассчитать вклады в их тензоры комбинационного рассеяния.

Программа вызывается картой // EXEC PARKR

ПРОГРАММА ПАРИК

Программа вводит информацию о распределении параметров в матрицах МЮ и DMЮ/DQ заданной молекулы, для которой решена прямая механическая задача, и затем распечатывает вклады от различных параметров в составляющие интенсивностей в ИК спектре данной молекулы. Номера параметров могут лежать в диапазоне от 1 до 20.

Программа вводит карту формата (13) с номером зоны и затем массив карт с информацией о распределении номеров параметров матриц электрооптических параметров.

Первая карта формата (14) содержит KMЮ - количество группировок вводимых номеров, присвоенных дипольным моментам связей.

Если $KMЮ \neq 0$, то для каждой группировки перфорируют по формату (214) карту с числами J и NMЮ, где J - номер элемента в строке дипольных моментов, начиная с которого вводится группа чисел, NMЮ - количество вводимых подряд чисел. Далее по формату (1012) перфорируют числа данной группы.

Затем подготавливают информацию о параметрах матрицы DMЮ/DQ.

По формату (214) перфорируют числа NF и NG, где NF - число вводимых карт с характерными элементами матрицы DMЮ/DQ, NG - количество групп элементов, вводимых в групповом режиме.

Если $NF \neq 0$, то перфорируют NF карт по формату (313). Каждая карта содержит по три числа: I, J, NX - номер строки и столбца матрицы DMЮ/DQ и номер параметра, стоящий в клетке I, J. Машина сама разыщет и заполнит все клетки, геометрически эквивалентные клетке с номерами I, J.

Если $NG \neq 0$, то перфорируют NG групп карт. В каждой группе первая карта формата (213,14) содержит числа I, J, N, где N – число вводимых подряд номеров элементов, начиная с клетки I, J. Затем по формату (1012) перфорируют вводимые номера параметров. По формату (213) перфорируют карту с числами NPAR (число различных исследуемых параметров) и NFR – количество частот, для которых программа должна подсчитать вклады параметров в интенсивности.

Затем по формату (1013) перфорируют номера тех частот, для которых необходимо подсчитать вклады в проекции DMЮ/DQ на оси x, y, z.

Программа вызывается картой // EXEC PARIK

ПРОГРАММА CURVE

Программа читает с магнитного диска интенсивности полос в ИК спектре молекулы, рассчитанные программой ИНТИК, и выдает на печать ординаты кривой спектрального распределения поглощения в ИК области.

Программа способна строить суммарные спектральные кривые для нескольких молекул, интенсивности которых предварительно рассчитаны и размещены в различных зонах диска.

Общее число молекул в задаче расчета суммарной спектральной кривой NMOL < 10. Кроме того, можно добавить НП произвольных полос с заданными частотами, интенсивностями и полуширинами, $NП < 999$.

Программа вызывается картой // EXEC CURVE

Затем вводится карта формата (11) с числом молекул NMOL.

Если NMOL $\neq 0$, то вводится NMOL групп карт. Каждая группа содержит следующие карты.

Первая карта формата (13) содержит номер зоны данной молекулы на диске.

Вторая карта формата (F5.2) задает полуширину полосы в обратных сантиметрах, которую нужно приписать большей части спектральных линий поглощения или всем линиям.

Затем по формату (13) перфорируют NDF – число полос с индивидуальными полуширинами.

Если NDF $\neq 0$, то дальше перфорируют NDF карт формата (13, F5.2). Каждая перфокарта содержит номер полосы поглощения и полуширину, которую надо приписать этой полосе. Нумерация совпадает с нумерацией, выдаваемой программой ИНТИК.

После того, как исчерпаны все молекулы, по формату (13) перфорируют НП – число карт с информацией о полосах поглощения, которые надо добавить к суммарной кривой.

Если НП $\neq 0$, то перфорируют НП карт по формату (F6.1, 2F5.2). На каждой карте перфорируется частота, интенсивность и полуширина добавляемой полосы.

Общее число активных элементарных полос в суммарной кривой не должно превышать 3000.

Последняя карта формата (F5.2) содержит коэффициент R, на который умножается абсолютная интенсивность каждой полосы при их суммировании в виде гауссовых компонент. Изменяя этот коэффициент, можно менять вид расчетной спектральной кривой, моделируя изменения концентрации вещества или длины кюветы с образцом.

ПРОГРАММА ДОСТР

После того, как колебательное уравнение молекулы сформировано (на диске имеются все необходимые матрицы вплоть до матрицы МЮ), уравнение может быть дополнено новыми естественными колебательными координатами. Такая модификация уравнения может понадобиться, если необходимо образовать внутримолекулярные водородные связи, замкнуть циклы, дополнить систему колебательных координат, полученных после фрагментарного расчета, неплюскими или иными координатами на стыках между фрагментами.

Для работы программы готовят данные в виде массива карт.

Первая карта формата (13) содержит номер зоны на диске, где хранится молекула, уравнение которой надо модифицировать.

Затем по формату (12) перфорируют NEXM – число масс атомов, которые надо заменить.

Если NEXM $\neq 0$, то по формату (10(12, F6.3)) перфорируют номер атома, его новую массу в А.Е.М. и так далее.

Затем по формату (412) перфорируют информацию о количестве добавляемых колебательных координат каждого типа: растяжений связей, изменений углов, изломов линейных участков, неплюских. Любое из этих чисел может быть равным нулю. Если не все они равны нулю, то дальше по формату (2014) перфорируют инструкцию формирования новых координат. Инструкция перфорируется для всех координат подряд, как и аналогичная инструкция в программе FORMT. В порядке нумерации добавляемых координат должны быть записаны следующие числа.

Для координат растяжения связи: AN – номер атома, из которого будет исходить направляющий вектор образуемой новой связи; АК – номер атома, к которому будет направлен вектор новой связи.

В отличие от программы FORMT здесь не надо заранее готовить единичные векторы связей, программа образует их сама.

Для координаты изменения валентного угла на нелинейном участке: QA, QB – номера координат растяжения первой и второй связей данного валентного угла соответственно.

Если QA или QB – номер координаты растяжения связи, образованной только что самой программой, то надо иметь в виду, что программа ДОСТР, образуя новые координаты, присваивает им номера в порядке их появления в данной инструкции, начиная с N+1, где N – порядок уравнения исходной молекулы. В отличие от инструкции к программе FORMT здесь и далее упоминаются не номера связей, а номера координат растяжения соответствующих связей.

Для координаты излома линейного участка: QНЮ – номер координаты растяжения некоторой связи, неколлинеарной данному ли-

нейному участку; QA, QB – номера координат растяжения первой и второй связей данного валентного угла соответственно. Программа векторно умножает направляющий вектор связи НЮ и вектор связи А и получает вектор, перпендикулярный к данному линейному участку молекул.

Номер QНЮ может быть указан со знаком минус. В этом случае программа при вычислении векторного произведения временно изменит направление вектора связи НЮ на противоположное.

Для неплоской координаты типа выхода связи из плоскости: QA, QB – номера координат растяжения первой и второй связей, лежащих в заданной плоскости соответственно; QC – номер координаты растяжения связи, выход которой из плоскости надо описать; 700, 700, 700 – служебные числа.

Для неплоской координаты типа изменения двугранного угла между двумя плоскостями: QA, QB – номера координат растяжений двух связей, через которые проходит первая плоскость; QT1 – номер координаты растяжения связи, направляющий вектор которой задает ось поворота плоскости АВ; QC, QD, QT2 – аналогичные номера для второй плоскости, QT1 и QT2 могут быть заданы со знаком минус.

Для неплоских координат обоих типов должны быть учтены все замечания, которые имеются в соответствующем месте инструкции к программе FORMT.

Последняя карта формата (I3) содержит номер зоны, куда надо поместить достроенное колебательное уравнение молекулы. Если после достройки системы колебательных координат размер уравнения молекулы остается того же типа, что и размер уравнения исходной молекулы (не больше 40, 80, 160 колебательных координат), и если исходное уравнение больше не нужно, можно указать тот же номер зоны, тогда модифицированное уравнение будет помещено на место исходного.

Матрицы UQ и MЮ, достроенные программой, можно корректировать с помощью программ FORMU и ИНТИК. Если система колебательных координат дополнена новыми координатами, коррекция матрицы UQ совершенно необходима, так как программа ДОСТР автоматически приписывает новым координатам нулевые диагональные и недиагональные силовые постоянные.

После работы программы ДОСТР можно обращаться к программам ДИАГ1, FORMU ДИАГ2 и ко всем другим программам комплекса.

Программа вызывается картой // EXEC REBUILD

РЕШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ КРУПНОЙ НЕСИММЕТРИЧНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПО МЕТОДУ ВОЗМУЩЕНИЯ

Пусть колебательное уравнение создано из двух или нескольких фрагментов программой ФОКУС. Если молекула имеет более 80 колебательных координат и несимметрична, то уравнение не может быть продиагностировано программами ДИАГ1 и ДИАГ2. Однако его можно продиагностировать по кускам с последующим уточне-

нием нулевого приближения по методу возмущений. Для этого нужно предварительно обратиться к программе ВЫРЕЗ, которая вводит по формату (I3) карту с номером зоны данной молекулы.

Программа вызывается картой // EXEC DIVISION

Данная программа и описанная дальше программа ПОКУС используют 1-ю зону в качестве буфера, поэтому одновременно с работой данных программ нельзя решать обратные задачи.

Программа ВЫРЕЗ разрезает матрицу TP на два куска, выбирая разрез на стыке двух таких фрагментов, чтобы порядки двух полученных блоков нулевого приближения были как можно ближе к половине порядка полного уравнения. Блоки нулевого приближения записываются в 1-ю зону. Сюда же записывается субматрица взаимодействий между двумя блоками. Аналогично преобразуется матрица UQ. На этом программа заканчивает работу.

Теперь надо обратиться к программе ПОКУС, которая отдиагностирует уравнение по кускам, а затем уточнит те частоты обоих блоков нулевого приближения, между которыми есть сильное взаимодействие.

Программа вызывается картой // EXEC POCUS

Программа вводит карту формата (I3) с номером зоны, где хранится колебательное уравнение молекулы, а также карту формата (F5.3) со значением константы CONST.

Значение CONST определяет уровень дискриминации при выборе сильных взаимодействий между нормальными колебаниями блоков нулевого приближения. Программа отбирает только те взаимодействия, которые превышают CONST, однако, если таких взаимодействий окажется слишком много, программа автоматически удвоит значение CONST и повторит поиск уже более сильных взаимодействий.

Программа приводит все матрицы результатов диагонализации (LT, ..., SHIFT) к стандартной форме, поэтому после окончания работы можно стандартным образом обращаться к программам ВЫКОЛ, ИНТИК, ИНТКР и другим, использующим результаты диагонализации колебательного уравнения. Нельзя решать лишь обратные задачи, поскольку решение уравнения не разбито на блоки симметрии допустимого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Гостехиздат, 1949, Т. 1; т. 2.
2. Вильсон Е., Дешюс Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960, 354 с.
3. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 526 с.
4. Грибов Л. А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 152 с.
5. Свердлов Л. М., Коснер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970, 560 с.
6. Steele D. Theory of Vibrational Spectroscopy. Philadelphia; London; Toronto: W.B. Saunders Comp., 1971, 226 p.
7. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. 488 с.
8. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. Изд. 2-е перераб. М.: Наука, 1972. 700 с.
9. Califano S. Vibrational States. London; New York: J. Wiley and Sons, 1976. 335 p.
10. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977. 240 с.
11. Программы для расчета колебательных спектров молекул/Грибов Л. А., Дементьев В. А., Смирнов В. И. Рукопись деп. в ВИНТИ № 1055-74. РЖХим, 1974, 20Б180.
12. Дементьев В. А., Смирнов В. И., Грибов Л. А. Фортран-программы для расчета колебаний молекул. Деп. в ВИНТИ № 4018-76. РЖХим, 1977, 5Б59.
13. Gruber G.R. - Found. of Phys., 1971, vol. 1, p. 227.
14. Gruber G.R. - Intern. J. Theor. Phys., 1972, vol. 6, p. 31-35.
15. Ельяшевич М. А. - ЖФХ, 1940, т. 14, с. 1381-1395.
16. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
17. Богомолов А. М. - Оптика и спектроскопия, 1960, т. 9, с. 311.
18. Грибов Л. А., Жогина В. В., Архипова С. Ф. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т. 5, с. 403-409.
19. Сивчик В. В. - В кн.: Сборник аннотаций программ для молекулярной спектроскопии. Новосибирск, 1977, с. 77.
20. Березин В. И., Элькин М. Д. - В кн.: Четвертая Всесоюзная конф. "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул": Тез. докл. Новосибирск: 1977, с. 165-166.
21. Дементьев В. А., Смирнов В. И., Грибов Л. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, вып. 4, с. 696-702.
22. Дементьев В. А., Рыбалыченко В. Г. - Изв. ТСХА, 1974, вып. 1, с. 191-199.
23. Дементьев В. А., Кондратов О. И., Грибов Л. А., Кашкан Л. И. - Изв. ТСХА, 1970, вып. 2, с. 203-214.

24. Дементьев В. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1976, т. 24, вып. 1, с. 116-119.
25. Gussoni M., Zerbi G. - J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 1616-1620.
26. Chung A., Goodman G. - J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 4125-4137.
27. Грибов Л. А., Дементьев В. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 16, вып. 6, с. 1046-1051.
28. Jaffe H.H., Ellis R.L. - J. Comp. Phys., 1974, vol. 16, p. 20-31.
29. Neto N. - J. Molec. Struct., 1974, vol. 22, p. 201.
30. Будай Л. И., Ковриков А. Б., Людчик А. М., Попов В. Г., Умрейко Д. С. - Ж. прикл. спектроскопии, 1977, т. 26, вып. 1, с. 127-131.
31. Ковриков А. Б., Людчик А. М., Попов В. Г., Умрейко Д. С. Методы расчета молекулярных спектров с автоматизированным учетом симметрии. Минск: Изд-во БГУ, 1978.
32. Дементьев В. А., Якупов Э. З. - Изв. ТСХА, 1973, вып. 6, с. 180-190.
33. Лишиц Б. Л. Метод возмущений в теории колебаний молекул. Канд. дис. М.: Ин-т физики высоких давлений АН СССР, 1963.
34. Якупов Э. З., Дементьев В. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, вып. 6, с. 1080-1083.
35. Дементьев В. А., Якупов Э. З. - Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, вып. 5, с. 937-939.
36. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Зубкова О. Б. - Изв. ТСХА, 1977, вып. 1, с. 190-195.
37. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, вып. 5, с. 864-868.
38. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Зубкова О. Б. - Изв. ТСХА, 1976, вып. 5, с. 202-207.
39. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Зубкова О. Б. - Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 179-186.
40. Дементьев В. А., Зубкова О. Б., Тодоровский А. Т., Грибов Л. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1977, т. 27, вып. 3, с. 494-501.
41. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. - Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, вып. 2, с. 295-301.
42. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Грибов Л. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 29, вып. 1, с. 97-100.
43. Тодоровский А. Т. Расчет кривых спектрального распределения коэффициента поглощения многоатомных молекул на базе машинной библиотеки стандартных фрагментов: Автореф. канд. дис. М.: Пед. ин-т им. В. И. Ленина, 1978.
44. Grilov L.A., Dementiev V.A., Todorovsky A.T. - J. Mol. Struct., vol. 50, 1978, p. 389-396.
45. Уилкинсон Дж. Н. Алгебраическая проблема собственных значений. М.: Наука, 1970.
46. Уилкинсон Дж. Н., Райнш. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра. М.: Машиностроение, 1976.
47. Грибов Л. А., Кондратов О. И., Клима М. И., Котов А. В., Жогина В. В. - Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, вып. 2, с. 329-334.
48. Levenberg K. - Quarterly of Appl. Math., 1944, vol. 2, N 2, p. 164-168.
49. Saeki S., Tanabe K. - Spectrochim. acta, 1969, vol. 25A, p. 1325-1348.
50. Tanabe K., Saeki S. - Spectrochim. acta, 1970, vol. 26A, p. 1469-1479.
51. Дементьев В. А., Грибов Л. А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 14, вып. 5, с. 889-897.
52. Грибов Л. А., Абилова Т. С. - Оптика и спектроскопия, 1967, т. 23, № 3, с. 374-383.
53. Грибов Л. А., Зубкова О. Б., Кондратов О. И. - Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 1121-1123.

54. Грибов Л. А., Кондратов О. И. — Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, с. 132–137.
55. Грибов Л. А., Зубкова О. Б. — Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 18, с. 101–106.
56. Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. — Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, вып. 1, с. 74–79.
57. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Грибов Л. А. — Оптика и спектроскопия, 1978, т. 44, вып. 6, с. 1096–1098.
58. The Sadtler standard spectra. Infrared grating spectra. Philadelphia: Dadtler research labor., 1966–1976, vol. 1–51, N 1–51000.
59. The Sadtler commercial spectra. Monomers and polymers. Grating spectra. Philadelphia: Sadtler research labor, 1966–1971, vol. 1–12, N D1K–D3600K.
60. Hicatsune I.G., Jayadevapur. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, N 2, p. 565–572.
61. Spedding H., Whiffen D.H. — Proc. Roy. Soc., 1956, vol. A238, p. 245–255.
62. Ивлев А. А., Дементьев В. А. — Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, вып. 2, с. 282–287.
63. Laban C., Snyder R.C. — Spectrochim. acta, 1971, vol. 27A, p. 2073–2088.
64. Green J.H.S., Harrison D.J., Kynaston W. — Spectrochim. acta, 1971, vol. 27A, p. 793–806.
65. Серов В. В., Эллисберг М. Е., Грибов Л. А. — ДАН СССР, 1977, т. 232, № 3, с. 592–595.
66. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Эллисберг М. Е. — Автометрия, 1972, № 4, с. 109–117.
67. Эллисберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука, 1980, 307 с.
68. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Научный Совет по спектроскопии, АН СССР, М., 1979, 93 с.
69. Дементьев В. А., Мишенина К. А., Шатохин С. А. — ЖПС, 1979, т. 31, вып. 6, с. 1065–1068.

ТЕКСТЫ ПРОГРАММ НА ФОРТРАНЕ

```

C      ПРОГРАММА FRMTP
C
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/NR/NAMB
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(30)
COMMON/C/MC(160),KC(640),C(640)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
DO 4 I=1,25
4  NRM(I)=+1
   WRITE(8,'ISP') NRM
   ISP=ISP+1
   CALL OPSYS('LOAD','FRMTITEN')
   CALL ITABL
   CALL EANDN
   CALL OPSYS('LOAD','FRMTMATB')
   CALL MATRB
   CALL OPSYS('LOAD','FRMTMATT')
   CALL MATRT
   CALL OPSYS('LOAD','FRMTCOOR')
   CALL COORD(1)
   IF(IT(3),EQ,1) GO TO 33
   IF(IT(3),EQ,31415) GO TO 3
   IF(IT(3),GT,100) GO TO 1
   CALL OPSYS('LOAD','FRMTMATC')
   CALL MATRC
   GO TO 2
3  CALL OPSYS('LOAD','FRMTBGU1')
   CALL IAFP1
   CALL OPSYS('LOAD','FRMTBGU2')
   CALL IAFP2
   GO TO 2
1  CALL OPSYS('LOAD','FRMTAMTC')
   CALL AMATC
2  CALL OPSYS('LOAD','FRMTSIMT')
   CALL SIMT
33 KNR=NRM(I)-1
   WRITE(8,'KNR') NRM
   WRITE(3,51) IT(1),NAMB
51  FORMAT(/5X,'МОЛЕКУЛА',I8,' ЗАПИСАНА В ЗОНЕ ',I8/)
   WRITE(3,5) (NRM(I),I=1,20)
5  FORMAT(5X,'НОМЕРА ЗАПИСЕЙ'//10(3X,I6))
STOP
END

SUBROUTINE ADRES
COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME
READ(1,50) NAME
50  FORMAT(I3)
   IF(NAME=1) 510,510,511
510  ISP=1
   GO TO 505
511  IF(NAME=3) 501,501,502
502  IF(NAME=7) 503,503,504
501  ISP=1793+1963*(NAME-2)
   GO TO 505
503  ISP=5719+767*(NAME-4)

```

```

GO TO 505
504 ISP=8787+418*(NAME=8)
505 IF(NAME,LE,11) RETURN
WRITE(3,513)
513 FORMAT(/5X,'НОМЕР ЗОНЫ ДОЛЖЕН БЫТЬ МЕНЬШЕ 12')
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE MINUS
COMMON /NR/ ISP,NRM(25),NAMB
DIMENSION MF(11),KF(21)
IF(NRM(1),GT,0) GO TO 1
WRITE(3,2) NAMB
2 FORMAT(1H0,4X,'В ЗОНЕ',I4,' НЕТ ЗАПИСЕЙ О МОЛЕКУЛЕ')
STOP 16
1 IF(ISP,GT,0) RETURN
DO 3 I=1,21
IF(ISP,EQ,NRM(I)) GO TO 4
3 CONTINUE
DATA MF/4H(1H0,4H,4X,,4H'B 3,4H'ONE',4H,I4,,
+4H' NE,4H' MA,4H'ТРИЦ,4H'Ы ,4H ,4H') /
DATA KF/4HIT ,4HE ,4HB ,4HТP ,4HCOOR,
+4HC ,4HTS ,4HLT ,4HTAU ,4HUQ ,
+4HUS ,4HLS ,4HPS ,4HFREQ,4HLO ,
+4HPQ ,4HSHIF,4HMIU ,4HИK ,4HALPH,4HКP /
4 MF(10)=KF(I)
WRITE(3,MF) NAMB
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE ITABL
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)
DO 1 I=1,50
1 IT(I)=0
READ(1,2)(IT(I),I=1,7)
2 FORMAT(7I5)
DO 3 I=4,7
3 IT(9)=IT(9)+IT(I)
DO 4 I=2,4
IF(IT(I))5,5,4
4 CONTINUE
GO TO 6
5 IT(10)=I
WRITE(3,11) IT(10),(IT(I),I=1,9)
11 FORMAT(5X,'ОШИБКА В',I3,'-й ПОЗИЦИИ ИНФОРМАЦИОННОЙ ТАБЛИ
*ЦЫ'/
+5X,9I8)
STOP 16
6 I=1
IF(IT(1))5,7,7
7 DO 8 I=5,7
IF(IT(I))5,8,8
8 CONTINUE
I=2

```

```

IF(52=IT(2))5,9,9
9 I=9
IF(160=IT(9))5,10,10
10 WRITE(3,12)(IT(I),I=1,9)
12 FORMAT(5X,'ИНФОРМАЦИОННАЯ ТАБЛИЦА: ',9I4)
CALL SCALA
ISP=NRM(1)
WRITE(8'ISP) IT
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EANDN
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/TS/E(103,3),I,IGEOM(700),A(34),OCT(2548)
DIMENSION NE0(100),E0(300)
EQUIVALENCE (NE0(1),OCT(1)),(E0(1),OCT(101))
DO 1 J=1,3
DO 1 I=1,103
1 E(I,J)=0,0
E(101,1)=1,0
E(102,2)=1,0
E(103,3)=1,0
READ(1,3) KE0,KGEOM
3 FORMAT(2I5)
IF(KE0)4,16,7
4 WRITE(3,5) KE0
5 FORMAT(/5X,'ОШИБКА: ЗАДАНО ЧИВ=',I5)
GO TO 39
7 IF(KE0-101)6,4,4
6 READ(1,8)(NE0(I),E0(3*I-2),E0(3*I-1),E0(3*I),I=1,KE0)
8 FORMAT(I4,3F11,7)
DO 14 I=1,KE0
K=NE0(I)
IF(K)35,35,37
35 WRITE(3,36) I,K
36 FORMAT(/5X,'ОШИБКА: ',I3,'-я ПО СЧЕТУ ГОТОВЫЯ ВЕКТОР',
+ИМЕЕТ НОМЕР ',I4)
GO TO 39
37 IF(K-101)38,35,35
38 L=3*I-3
S=0,0
DO 9 J=1,3
E(K,J)=E0(J+L)
9 S=E(K,J)**2+S
IF(ABS(S-1,0),LT,0,005)GO TO 14
WRITE(3,13) K,S
13 FORMAT(/5X,21HГОТОВЫЯ ВЕКТОР НОМЕР ,I3,
+И ЕДИНИЧЕН: E**2=',F10,6)
GO TO 39
14 CONTINUE
16 IF(KGEOM) 117,31,34
117 WRITE(3,17) KGEOM
17 FORMAT(/5X,'ОШИБКА: ЗАДАНО ЧРВ=',I5)
GO TO 39
18 ISP=NRM(2)
WRITE(8'ISP) E
20 RETURN

```



```

34 IF(KGEOM=701)19,117,117
19 READ(1,21)(IGEOM(I),I=1,KGEOM)
21 FORMAT(10I8)
   I=1
22 KS=IGEOM(I+1)
   IF((KS-1)*(KS-2)*(KS-3)*(KS-4))23,25,23
23 WRITE(3,24) I,KS
24 FORMAT(/5X,'I=',I3,2X,'ЗАДАН СПОСОБ РАСЧЕТА НОМЕР',I6)
   GO TO 39
25 GO TO (26,27,28,29),KS
26 CALL TYPE1
   GO TO 30
27 CALL TYPE2
   GO TO 30
28 CALL TYPE3
   GO TO 30
29 CALL TYPE4
30 IF(I=KGEOM)22,31,31
39 STOP 16
31 READ(1,32) IP
32 FORMAT(I1)
   IF(IP)33,18,33
33 WRITE(3,41)
41 FORMAT(/5X,' ПРОЕКЦИИ ВЕКТОРОВ'////)
   DO 50 I=1,100
   IF(E(I,1)**2+E(I,2)**2+E(I,3)**2)50,50,42
42 WRITE(3,43) I,E(I,1),E(I,2),E(I,3)
43 FORMAT(5X,I3,3(5X,F11,7))
50 CONTINUE
   GO TO 18
   END

```

```

SUBROUTINE TYPE1
COMMON/TS/E(103,3),I,IGEOM(700),IV,NV,E0(6,3),IFI,IA,
*FI(2),E1(3,3),D,OCT(2548)
NV=IGEOM(I+2)
IV=1
CALL RECEV
NV=IGEOM(I+4)
IV=2
CALL RECEV
IFI=IGEOM(I+3)
IA=1
CALL ANGLE
IFI=IGEOM(I+5)
IA=2
CALL ANGLE
CSNB=E0(1,1)*E0(2,1)+E0(1,2)*E0(2,2)+E0(1,3)*E0(2,3)
SNB=SQRT(ABS(1,0-CSNB**2))
IF(SNB=0,01) 3,3,5
3 WRITE(3,4) I,IGEOM(I+2),IGEOM(I+4)
4 FORMAT(5X,2H1=,I3,9H ВЕКТОРЫ ,I3,3H И ,I3,12HКОЛЛИНЕАРНЫ
*/)
STOP 16
5 CSN1=COS(FI(1))
12 CSN2=COS(FI(2))
1 D=1,0=(CSN1**2+CSN2**2-2,0+CSN1*CSN2*CSNB)/SNB**2

```

```

IF(D,GT,0,0) GO TO 30
WRITE(3,31) I
31 FORMAT(5X,'I=',I3,2X,'НЕВЕРНО ЗАДАНА СИСТЕМА ВЕКТОРОВ И
*УГЛОВ'//
*5X,'ПРИ РАСЧЕТЕ ВЕКТОРА ПО 1-МУ СПОСОБУ')
STOP 16
30 CSN3=SQRT(D)
E0(3,1)=E0(1,2)*E0(2,3)-E0(1,3)*E0(2,2)
E0(3,2)=E0(1,3)*E0(2,1)-E0(1,1)*E0(2,3)
E0(3,3)=E0(1,1)*E0(2,2)-E0(1,2)*E0(2,1)
DO 14 J=1,3
14 E0(3,J)=E0(3,J)/SNB
DO 16 K=1,3
DO 15 J=1,3
15 E1(K,J)=E0(K,J)
16 CONTINUE
CALL DET
DO=D
E1(1,1)=CSN1
E1(2,1)=CSN2
E1(3,1)=CSN3
CALL DET
D1=D
DO 17 J=1,3
E1(J,2)=E1(J,1)
17 E1(J,1)=E0(J,1)
CALL DET
NV=IGEOM(I)
IF(NV,LE,0,OR,NV,GT,100) GO TO 19
E(NV,1)=D1/D0
E(NV,2)=D/DO
DO 2 J=1,3
E1(J,3)=E1(J,2)
2 F1(J,2)=E0(J,2)
CALL DET
E(NV,3)=D/DO
D=F(NV,1)**2+E(NV,2)**2+E(NV,3)**2-1,0
IF(ABS(D),LE,0,005) GO TO 21
WRITE(3,18) NV,I
18 FORMAT(5X,I3,'-Й ВЕКТОР НЕ ЕДИНИЧЕН I=',I3/)
STOP 16
19 WRITE(3,20) I,NV
20 FORMAT(5X,'I=',I3,' ОШИБКА В НОМЕРЕ ВЫЧИСЛЯЕМОГО
* ВЕКТОРА NV=',I8/)
STOP 16
21 I=I+6
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE TYPE2
COMMON/TS/E(103,3),I,IGEOM(700),IV,NV,E0(6,3),OCT(2562)
NV=IGEOM(I+2)
IV=1
CALL RECEV
NV=IGEOM(I+3)
IV=2
CALL RECEV

```

```

NV=IGEOM(I)
IF(NV,LE.0,OR,NV,GT,100) GO TO 8
CSNB=E0(1,1)*E0(2,1)+E0(1,2)*E0(2,2)+E0(1,3)*E0(2,3)
SNB=SQRT(ABS(1,0-CSNB**2))
IF(SNB-0,01) 3,5,5
3 WRITE(3,4) I
4 FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,' СПОСОБ 2 ВЕКТОРЫ ПАРАЛЛЕЛЬНЫ'
*)
STOP 16
5 E(NV,1)=E0(1,2)*E0(2,3)-E0(1,3)*E0(2,2)
E(NV,2)=E0(1,3)*E0(2,1)-E0(1,1)*E0(2,3)
E(NV,3)=E0(1,1)*E0(2,2)-E0(1,2)*E0(2,1)
DO 6 J=1,3
6 E(NV,J)=E(NV,J)/SNB
I=I+4
RETURN
8 WRITE(3,9) I,NV
9 FORMAT(5X,'I=',I3,' ОШИБКА В НОМЕРЕ ВЫЧИСЛЯЕМОГО
* ВЕКТОРА NV=',I8/)
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE TYPE3
COMMON/TS/E(103,3),I,IGEOM(700),IV,NV,E0(6,3),IFI,
*IA,FI(2),M(3,3),OCT(2549)
REAL M
NV=IGEOM(I+2)
IV=1
CALL RECEV
NV=IGEOM(I+3)
IV=2
CALL RECEV
IFI=IGEOM(I+4)
IA=1
CALL ANGLE
C=COS(FI(1))
S=SIN(FI(1))
M(1,1)=E0(2,1)**2*(1,0-C)+C
M(1,2)=E0(2,1)*E0(2,2)*(1,0-C)+E0(2,3)*S
M(1,3)=E0(2,1)*E0(2,3)*(1,0-C)-E0(2,2)*S
M(2,1)=E0(2,2)*E0(2,1)*(1,0-C)-E0(2,3)*S
M(2,2)=E0(2,2)**2*(1,0-C)+C
M(2,3)=E0(2,2)*E0(2,3)*(1,0-C)+E0(2,1)*S
M(3,1)=E0(2,3)*E0(2,1)*(1,0-C)+E0(2,2)*S
M(3,2)=E0(2,3)*E0(2,2)*(1,0-C)-E0(2,1)*S
M(3,3)=E0(2,3)**2*(1,0-C)+C
NV=IGEOM(I)
IF(NV,LE.0,OR,NV,GT,100) GO TO 3
DO 1 K=1,3
E(NV,K)=0,0
DO 2 J=1,3
2 E(NV,K)=E(NV,K)+M(J,K)*E0(1,J)
1 CONTINUE
I=I+5
RETURN
3 WRITE(3,4) I,NV
4 FORMAT(5X,2HI=,I3,' ОШИБКА В НОМЕРЕ ВЫЧИСЛЯЕМОГО ВЕКТОРА

```

```

*NV=',I8/)
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE TYPE4
COMMON/TS/E(103,3),I,IGEOM(700),IV,NV,
*E0(6,3),A(4),E1(10),OCT(2548)
K=IGEOM(I+2)
IF(K,LE.0,OR,K,GT,6) GO TO 6
DO 1 J=1,K
NV=IGEOM(I+J+2)
IV=J
CALL RECEV
1 CONTINUE
DO 2 J=1,3
2 E1(J)=0,0
DO 4 NV=1,3
DO 3 J=1,K
3 E1(NV)=E1(NV)+E0(J,NV)
4 CONTINUE
S=SQRT(E1(1)**2+E1(2)**2+E1(3)**2)
IF(S,LT,0,01) GO TO 9
NV=IGEOM(I)
IF(NV,LE.0,OR,NV,GT,100) GO TO 11
DO 5 J=1,3
5 E(NV,J)=E1(J)/S
I=I+3+K
RETURN
11 WRITE(3,12) I,NV
12 FORMAT(5X,2HI=,I3,' ОШИБКА В НОМЕРЕ ВЫЧИСЛЯЕМОГО ВЕКТОРА
* NV=',I8/)
STOP 16
6 WRITE(3,7) I,K
7 FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,3X,' СПОСОБ 4 K=',I8/)
STOP 16
9 WRITE(3,10) I
10 FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,3X,' СПОСОБ 4
* СУММА ВЕКТОРОВ БЛИЗКА К НУЛЮ'/)
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE DET
COMMON/TS/A(1034),E1(3,3),D,OCT(2548)
D=F1(1,1)*E1(2,2)*E1(3,3)+E1(1,2)*E1(2,3)*E1(3,1)+
*E1(1,3)*E1(2,1)*E1(3,2)-E1(1,3)*E1(2,2)*E1(3,1)-
*E1(1,2)*E1(2,1)*E1(3,3)-E1(1,1)*E1(2,3)*E1(3,2)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE ANGLE
COMMON/TS/E(103,3),I,A(720),IFI,IA,FI(2),OCT(2558)
S=1,0
IF(IFI) 1,2,2

```

```

1 IFI=-IFI
  S=-1,0
2 IF (IFI-100) 3,5,5
3 WRITE(3,4) I,IFI
4 FORMAT(/5X,17НЮШИБКА В УГЛЕ I=,I3,6НУГОЛ =,I4/)
  STOP 16
5 IFIG=IFI/10000
  IFIM=IFI/100-FIG*100
  IFIS=IFI-IFI/100*100
  FIG=IFIG
  FIM=IFIM
  FIS=IFIS
  FI(IA)=S*3,1415926*(FIG+FIM/60,0+FIS/3600,0)/180,0
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE RECEV
COMMON/TS/E(103,3),I,A(700),IV,NV,E0(6,3),OCT(2562)
  S=1,0
  IF(NV) 1,4,10
4 WRITE(3,5)I,NV
5 FORMAT(5X,2HI=,I3,3X,'ОШИБКА В НОМЕРЕ ВЕКТОРА NV=',I8/)
9 STOP 16
1 NV=-NV
  S=-1,0
10 IF(NV=104) 2,4,4
2 DO 3 J=1,3
3 E0(IV,J)=S*E(NV,J)
  IF(E0(IV,1)**2+E0(IV,2)**2+E0(IV,3)**2) 6,6,8
6 WRITE(3,7) I,NV
7 FORMAT(5X,2HI=,I3,'ВЕКТОР НОМЕР ',I3,'НУЛЕВОЙ'/)
  GO TO 9
8 RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE SCALA
COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME
COMMON/IT/IT(50)
  N=IT(9)
  NRM(1)=ISP+1
  NRM(2)=NRM(1)+10
  NRM(3)=NRM(2)+4
  NRM(4)=NRM(3)+28
  NT=130
  IF(N.LE,80) NT=34
  IF(N.LE,40) NT=10
  NRM(5)=NRM(4)+NT
  NRM(6)=NRM(5)+13
  NRM(7)=NRM(6)+16
  NTS=67
  IF(N.LE,80) NTS=35
  IF(N.LE,40) NTS=10
  NRM(8)=NRM(7)+NTS
  NLT=129
  IF(N.LE,80) NLT=66

```

```

IF(N.LE,40) NLT=18
  NRM(9)=NRM(8)+NLT
  NRM(10)=NRM(9)+2
  NRM(11)=NRM(10)+NT
  NRM(12)=NRM(11)+NTS
  NLS=161
  IF(N.LE,80) NLS=81
  IF(N.LE,40) NLS=41
  NRM(13)=NRM(12)+NLS
  NRM(14)=NRM(13)+NLS
  NRM(15)=NRM(14)+2
  NL=321
  IF(N.LE,80) NL=81
  IF(N.LE,40) NL=41
  NRM(16)=NRM(15)+NL
  NRM(17)=NRM(16)+NL
  NRM(18)=NRM(17)+NL
  NRM(19)=NRM(18)+15
  NRM(20)=NRM(19)+16
  NRM(21)=NRM(20)+32
  DO 1 I=5,20
1 NRM(I)=-NRM(I)
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE MATRB
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/TS/E(103,3),MB(160),KB(600),B(600,3),KO,N,NI(4),
*SIGMA(52),EPS(52),INB(600),MO,L1,L2,K1,M1,M2,E1(3),E2(3)
*,I
  NA=IT(2)
  NB=IT(4)
  DO 2 I=1,4
2 NI(I)=IT(I+3)
  KEK=IT(9)
  N=KEK
  READ(1,5)(EPS(K),K=1,NA)
  READ(1,5)(SIGMA(K),K=1,NB)
5 FORMAT(10F7,3)
  DO 6 I=1,NA
  EPSI=EPS(I)
  IF(EPSI.GT,1,0.AND,EPSI.LT,1000,0) GO TO 6
7 FORMAT(5X,10ШИБКА: В ИСХОДНО ДАННЫХ МАССА',I3,
*'=ГО АТОМА =',F10,4/)
  WRITE(3,7) I,EPSI
  STOP 16
6 EPS(I)=1,088/EPSI
  DO 10 I=1,NB
  SIGI=SIGMA(I)
  IF(SIGI.GT,0,5.AND,SIGI.LT,10,0) GO TO 10
  WRITE(3,8) I,SIGI
8 FORMAT(5X,10ШИБКА: В ИСХОДНО ДАННЫХ ДЛИНА ',I3,
*'=А СВЯЗИ РАВНА ',F10,4)
  STOP 16
10 SIGMA(I)=1,09/SIGI
  IB=2*NI(1)+2*NI(2)+3*NI(3)+6*NI(4)

```

```

READ(1,11)(INB(I),I=1,IB)
11 FORMAT(20I4)
KO=1
MO=1
KS=0
DO 3 I=1,NB
S=F(I,1)**2+E(I,2)**2+E(I,3)**2
IF(ABS(S-1,0),LT,0,005) GO TO 3
WRITE(3,4) I
4 FORMAT(/5X,I3,'-Я ВЕКТОР НЕ ЕДИНИЧЕН')
KS=1
3 CONTINUE
IF(KS,GT,0) STOP 16
CALL BQ(NA)
IF(NI(2)) 16,17,16
16 CALL BALPH
17 IF(NI(3)) 18,19,18
18 CALL BGAMM
19 IF(NI(4)) 20,21,20
20 CALL BHI
21 ISP=NRM(3)
WRITE(8'ISP) EPS,SIGMA,(MB(I),I=1,KEK),KB,B
WRITE(3,9)(EPS(I),I=1,NA)
9 FORMAT(/5X,'EPSILON: '/10(2X,F9,4))
WRITE(3,1)(SIGMA(I),I=1,NB)
1 FORMAT(/5X,'SIGMA: '/10(2X,F9,4))
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE BGAMM
COMMON/TS/E(103,3),MB(160),KB(600),B(600,3),KO,N,NI(4),S
*IGMA(52),
*EPS(52),INB(600),MO,L1,L2,K1,M1,M2,E1(3),E2(3),I
I1=NI(1)+NI(2)+1
I2=I1+NI(3)-1
DO 2 I=I1,I2
KV=INB(MO)
IF(KV,LE,0.OR,KV,GT,103) GO TO 3
S=F(KV,1)**2+E(KV,2)**2+E(KV,3)**2
S=S-1,0
S=ABS(S)
IF(S,GT,0,005) GO TO 5
MO=MO+1
CALL EXCH
MB(I)=3
KB(KO)=L1
KB(KO+1)=K1
KB(KO+2)=L2
DO 1 J=1,3
B(KO,J)=E(KV,J)*SIGMA(M1)
B(KO+2,J)=E(KV,J)*SIGMA(M2)
1 B(KO+1,J)=B(KO,J)+B(KO+2,J)
KO=KO+3
2 MO=MO+2
RETURN
3 WRITE(3,4) KV,I
4 FORMAT(/5X,'НЕВЕРНО ЗАДАН НОМЕР ВЕКТОРА',I6,

```

```

* I В КООРДИНАТЕ',I4)
STOP 16
5 WRITE(3,6) I,KV
6 FORMAT(5X,'КООРДИНАТА ',I3,' ВЕКТОР',I3,' НЕ ЕДИНИЧЕН')
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE BQ(IA)
COMMON/TS/E(103,3),MB(160),KB(600),B(600,3),KO,N,NI(4),A
*(104),
*INB(600),MO,OC(12)
DIMENSION NA(52)
NQ=NI(1)
DO 1 I=1,IA
1 NA(I)=0
DO 2 I=1,NQ
MB(I)=2
KB1=INB(MO)
KB2=INB(MO+1)
IF(KB1,LT,1,OR,KB1,GT,IA,OR,KB2,LT,1,OR,
*KB2,GT,IA,OR,KB1,EQ,KB2) GO TO 3
NA(KB1)=1
NA(KB2)=1
KB(KO)=KB1
KB(KO+1)=KB2
DO 4 J=1,3
B(KO,J)=E(I,J)
4 B(KO+1,J)=E(I,J)
KO=KO+2
2 MO=MO+2
DO 5 I=1,IA
IF(NA(I),EQ,0) GO TO 6
5 CONTINUE
RETURN
3 WRITE(3,7) I,KB1,KB2
7 FORMAT(5X,I3,'-Я КООРДИНАТА, ОШИБКА В НОМЕРЕ АТОМА',
*3X,I4,3X,I4/)
STOP 16
6 WRITE(3,8) IA,I
8 FORMAT(5X,'АТОМОВ',I4,3X,I4,'-Я АТОМ НЕ УПОМЯНУТ
* В КООРДИНАТАХ Q '/')
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE BALPH
COMMON/TS/E(103,3),MB(160),KB(600),B(600,3),KO,N,NI(4),
*SIGMA(52),EPS(52),INB(600),MO,L1,L2,K1,M1,M2,E1(3),E2(3)
*,I
DIMENSION F1(3),F2(3)
I1=NI(1)+1
I2=I1+NI(2)-1
DO 21 I=I1,I2
CALL EXCH
CS=E1(1)*E2(1)+E1(2)*E2(2)+E1(3)*E2(3)
A=1,0=CS**2

```

```

      IF(A) 16,16,15
15 IF(0.001=A) 18,16,16
16 WRITE(3,17) M0,M1,M2
17 FORMAT(5X,'ОШИБКА: ЗНАЧЕНИЕ АЛЬФА РАВНО 0 ИЛИ 180 ГРАД',
*3X,3I4)
      STOP 16
18 SN=SQRT(A)
      DO 19 J=1,3
      F1(J)=(E2(J)-CS*E1(J))*SIGMA(M1)/SN
19 F2(J)=(E1(J)-CS*E2(J))*SIGMA(M2)/SN
      MB(I)=3
      KB(K0)=L1
      KB(K0+1)=K1
      KB(K0+2)=L2
      DO 20 J=1,3
      B(K0,J)=-F1(J)
      B(K0+2,J)=-F2(J)
20 B(K0+1,J)=F1(J)+F2(J)
      K0=K0+3
21 M0=M0+2
      RETURN
      ENH

```

```

SUBROUTINE BHI
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/TS/E(103,3),MB(160),KB(600),B(600,3),K0,N,NI(4),
*SIGMA(52),EPS(52),INB(600),M0,L1,L2,K1,M1,M2,E1(3),E2(3)
*,I
DIMENSION F1(3),F2(3)
I1=NI(1)+NI(2)+NI(3)+1
DO 21 I=I1,N
IF(INB(M0+3)=200) 22,1,1
1 CALL EXCH
MG=INB(M0+2)
IF(MG,LE,0,OR,MG,GT,IT(4)) GO TO 24
K3=INB(2+MG-1)
L3=INB(2+MG)
DO 2 J=1,3
2 F1(J)=E(MG,J)
IF(K1=K3) 3,8,3
3 IF(K1=L3) 4,6,4
4 WRITE(3,5) I,MG
5 FORMAT(5X,'В КООРДИНАТЕ ',I3,' СВЯЗЬ ',I3,
: 'ИМЕЕТ ОБЩЕГО АТОМА')
STOP 16
6 L3=K3
DO 7 J=1,3
7 F1(J)=-F1(J)
8 CS=E1(1)*E2(1)+E1(2)*E2(2)+E1(3)*E2(3)
A=1.0=CS**2
IF(A) 11,11,10
10 IF(0.01=A) 13,11,11
11 WRITE(3,12) I,M1,M2
12 FORMAT(5X,'В КООРДИНАТЕ ',I3,' СВЯЗИ ',2I6,' КОЛЛИНЕАРНЫ'
*)
STOP 16
13 SN=SQRT(A)

```

```

KB(K0)=L1
KB(K0+1)=K1
KB(K0+2)=L2
KB(K0+3)=L3
KB(K0+4)=K1
KB(K0+5)=L3
M0=M0+6
R1=SIGMA(M1)/SN
R2=-SIGMA(M2)/SN
B(K0,1)=-E2(2)*F1(3)-E2(3)*F1(2)+R1
B(K0,2)=-E2(3)*F1(1)-E2(1)*F1(3)+R1
B(K0,3)=-E2(1)*F1(2)-E2(2)*F1(1)+R1
B(K0+2,1)=-E1(2)*F1(3)-E1(3)*F1(2)+R2
B(K0+2,2)=-E1(3)*F1(1)-E1(1)*F1(3)+R2
B(K0+2,3)=-E1(1)*F1(2)-E1(2)*F1(1)+R2
DO 14 J=1,3
14 B(K0+1,J)=-B(K0,J)-B(K0+2,J)
R1=SIGMA(MG)/SQRT(B(K0+1,1)**2+B(K0+1,2)**2+B(K0+1,3)**2
*)
DO 23 J=1,3
B(K0+3,J)=-B(K0+1,J)*R1
B(K0+4,J)=-B(K0+3,J)
23 B(K0+5,J)=0.0
K0=K0+6
GO TO 21
22 DO 20 K=1,2
CALL EXCH
R=1.0
MG=INB(M0+2)
IF(IABS(MG),GT,IT(4),OR,IABS(MG),EQ,0) GO TO 24
IF(MG) 15,16,16
15 MG=-MG
R=-1.0
16 DO 17 J=1,3
17 F1(J)=E(MG,J)*R
CS=E1(1)*E2(1)+E1(2)*E2(2)+E1(3)*E2(3)
A=1.0=CS**2
IF(A) 11,11,18
18 SN=SQRT(A)
F2(1)=E1(2)*E2(3)-E1(3)*E2(2)
F2(2)=E1(3)*E2(1)-E1(1)*E2(3)
F2(3)=F1(1)*E2(2)-E1(2)*E2(1)
KB(K0)=L1
KB(K0+1)=K1
KB(K0+2)=L2
TE1=F1(1)*E1(1)+F1(2)*E1(2)+F1(3)*E1(3)
TE2=F1(1)*E2(1)+F1(2)*E2(2)+F1(3)*E2(3)
R=SQRT(TE1**2+TE2**2-2*CS*TE1*TE2)
R1=SIGMA(M1)*TE2/(R*SN)
R2=-SIGMA(M2)*TE1/(R*SN)
DO 19 J=1,3
B(K0,J)=-F2(J)*R1
B(K0+2,J)=-F2(J)*R2
19 B(K0+1,J)=-B(K0,J)-B(K0+2,J)
K0=K0+3
20 M0=M0+3
21 MB(I)=6
RETURN
24 WRITE(3,25) I,MG

```

```

25 FORMAT(5X, 'КООРДИНАТА ', I3, 3X, 'НЕВЕРНО ЗАДАН НОМЕР
* СВЯЗИ ', I6)
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE EXCH
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/TS/E(103,3), A(2670), INB(600), M0, L1, L2,
* K1, M1, M2, E1(3), E2(3), I
M1=INB(M0)
M2=INB(M0+1)
IF(M1, LE, 0, OR, M1, GT, IT(4), OR, M2, LE, 0, OR, M2, GT, IT(4)) GO
* TO 14
K1=INB(2*M1-1)
L1=INB(2*M1)
K2=INB(2*M2-1)
L2=INB(2*M2)
DO 1 J=1,3
E1(J)=E(M1,J)
1 E2(J)=E(M2,J)
IF(K1=K2) 2,13,2
2 IF(K1=L2) 5,3,5
3 DO 4 J=1,3
4 E2(J)=-E2(J)
L2=K2
GO TO 13
5 IF(L1=K2) 8,6,8
6 DO 7 J=1,3
7 E1(J)=-E1(J)
L1=K1
K1=K2
GO TO 13
8 IF(L1=L2) 11,9,11
9 DO 10 J=1,3
E1(J)=-E1(J)
10 E2(J)=-E2(J)
L1=K1
K1=L2
L2=K2
GO TO 13
11 WRITE(3,12) M1, M2, I
12 FORMAT(5X, 'НЕТ ОБЩЕГО АТОМА У СВЯЗЕЙ ', I4, ' И ', I4,
* ' В КООРДИНАТЕ ', I4)
STOP 16
13 RETURN
14 WRITE(3,15) M1, M2, I
15 FORMAT(5X, 'НЕВЕРНО ЗАДАНЫ НОМЕРА СВЯЗЕЙ ', I2, I8,
* ' ПРИ РАСЧЕТЕ КООРДИНАТЫ ', I4)
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE MATR
COMMON/NR/ISP, NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/TS/E(103,3), MB(160), KB(600), B(600,3), K0, N, NI(4),

```

```

*SIGMA(52), EPS(52), OCT(613)
DIMENSION T(12880)
NT=N*(N+1)/2
M1=1
K1=1
DO 5 I=1, N
MI=MB(I)
K2=K1+MI-1
L1=K1
DO 4 J=I, N
MJ=MB(J)
L2=L1+MJ-1
S=0, 0
DO 3 K=K1, K2
DO 2 L=L1, L2
IF(KB(K)=KB(L)) 2,1,2
1 K0=KB(K)
S=S+EPS(K0)*(B(K,1)*B(L,1)+B(K,2)*B(L,2)+B(K,3)*B(L,3))
2 CONTINUE
3 CONTINUE
T(M1)=S
M1=M1+1
4 L1=L1+MJ
5 K1=K1+MI
ISP=NRM(4)
WRITE(8'ISP')(T(I), I=1, NT)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE COORD(IND)
COMMON/NR/ISP, NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/TS/COORA(52,3), IA(153), MB(160), KB(600), B(600,3),
* K0, N, NI(4), SIGMA(52), EPS(52), COORQ(160,3), COORC(3), OCT(1
*30)
DIMENSION F(160,3), COORU(160,3)
REAL M, M1
DO 1 I=1, 52
IA(I)=0
DO 2 J=1, 3
COORA(I,J)=, 0
1 CONTINUE
NA=IT(2)
N=IT(9)
DO 3 J=1, 3
COORC(J)=, 0
DO 3 I=1, 160
COORU(I,J)=, 0
3 COORQ(I,J)=, 0
IA(1)=1
NA1=1
C ПРИСВОИЛИ 1-МУ АТОМУ КООРДИНАТЫ 0,0,0
5 NK=1
IS=0
NS=0
DO 6 I=1, N
IF(MB(I), NE, 2) GO TO 6

```

```

NS=NS+1
K1=KB(NKB)
K2=KB(NKB+1)
IF(IA(K1),EQ,0,AND,IA(K2),EQ,0,OR,IA(K1),EQ,1
*,AND,IA(K2),EQ,1) GO TO 6
IS=1
IF(IA(K1),EQ,0) GO TO 7
DO 10 J=1,3
10 COORA(K2,J)=COORA(K1,J)+B(NKB+1,J)*1,09/SIGMA(NS)
IA(K2)=1
GO TO 9
7 DO 8 J=1,3
8 COORA(K1,J)=COORA(K2,J)+B(NKB+1,J)*1,09/SIGMA(NS)
IA(K1)=1
9 NA1=NA1+1
6 NKB=NKB+MB(I)
IF(IS,NE,0) GO TO 100
WRITE(3,101)
101 FORMAT(/5X,65НИМЕЕТСЯ АТОМ, НЕ СВЯЗАННЫ С ДРУГИМИ КООРД
*НАТОЯ РАС
*ТЯЖЕНИЯ СВЯЗИ/)
STOP 16
100 CONTINUE
IF(NA1,NE,NA) GO TO 5
C ПЕРЕНОС НАЧАЛА КООРДИНАТ В ЦЕНТР МАСС
DO 11 J=1,3
M=,0
DO 12 I=1,NA
COORC(J)=COORC(J)+COORA(I,J)*1,088/EPS(I)
12 M=M+1,088/EPS(I)
11 COORC(J)=COORC(J)/M
DO 13 J=1,3
DO 13 I=1,NA
13 COORA(I,J)=COORA(I,J)-COORC(J)
C РАСЧЕТ ЦЕНТРОВ МАСС КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ
IF(IND,EQ,0) RETURN
NKH=1
NS=0
DO 14 I=1,N
M=,0
M1=,0
K2=NKB+MB(I)-1
DO 15 K=NKB,K2
K1=KB(K)
DO 16 J=1,3
COORQ(I,J)=COORQ(I,J)+COORA(K1,J)*1,088/EPS(K1)
16 COORU(I,J)=COORU(I,J)+COORA(K1,J)
M1=M1+1,0
15 M=M+1,088/EPS(K1)
DO 17 J=1,3
COORU(I,J)=COORU(I,J)/M1
17 COORQ(I,J)=COORQ(I,J)/M
IF(MB(I),NE,6) GO TO 19
DO 18 J=1,3
COORQ(I,J)=COORQ(I,J)+(B(NKB+1,J)+B(NKB+4,J))*0,1
18 F(I,J)=B(NKB+1,J)+B(NKB+4,J)
GO TO 14
19 IF(MB(I),NE,2) GO TO 20
NS=NS+1

```

```

DO 21 J=1,3
21 F(I,J)=B(NKB+1,J)*SIGMA(NS)
GO TO 14
20 DO 22 J=1,3
COORQ(I,J)=COORQ(I,J)+B(NKB+1,J)*0,1
22 F(I,J)=B(NKB+1,J)
14 NKH=NKB+MB(I)
NRM(5)=-NRM(5)
ISP=NRM(5)
WRITE(8'ISP) COORA,F,COORU
ISM=NRM(1)-1
WRITE(8'ISR) NRM
RETURN
END

SUBROUTINE MATRC
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/C/MC(160),KC(640),C(640)
DIMENSION IC(1440)
NBL=IT(3)
READ(1,4)(NS(I),I=1,NBL)
4 FORMAT(20I4)
NC=0
DO 5 K=1,NBL
5 NC=NC+NS(K)
IF(NC,LE,IT(9)) GO TO 1
WRITE(3,2)(NS(I),I=1,NBL)
2 FORMAT(/5X,'ОШИБКА В СТРОКЕ NS:'/20(2X,I4))
STOP 16
1 IT(10)=NC
READ(1,4) K,(IC(I),I=1,K)
IF(K,LE,1440) GO TO 3
WRITE(3,16) K
16 FORMAT(/5X,'МАТРИЦА С СЛИШКОМ ДЛИННАЯ K=' ,I5)
STOP 16
3 DO 21 I=1,NBL
IF(NS(I),LE,80) GO TO 21
WRITE(3,18) NS(I)
18 FORMAT(/5X,'NS=' ,I4,'ПРЕВЫШЕН ДОПУСТИМЫЙ РАЗМЕР
* БЛОКА')
STOP 16
21 CONTINUE
C РАЗМЕЧЕНИЕ МАТРИЦЫ С
L=1
K=1
DO 8 J=1,NC
MC(J)=IC(K)
K=K+1
I1=MC(J)
DO 7 I=1,I1
KC(L)=IC(K)
C(I)=IC(K+1)
K=K+2
7 L=L+1
8 CONTINUE
C НОРМИРОВКА МАТРИЦЫ С

```



```

K1=1
DO 11 I=1,NC
K2=K1+MC(I)-1
S=0,0
DO 9 K=K1,K2
9 S=S+C(K)**2
S=1,0/SQRT(S)
DO 10 K=K1,K2
10 C(K)=C(K)*S
11 K1=K2+1
C ПРОВЕРКА МАТРИЦЫ НА ОРТОГОНАЛЬНОСТЬ
K1=1
IK=NC-1
DO 20 I=1,IK
MI=MC(I)
K2=K1+MI-1
L1=K1+MI
J1=I+1
DO 19 J=J1,NC
MJ=MC(J)
L2=L1+MJ-1
S=0,0
DO 14 K=K1,K2
DO 13 L=L1,L2
IF(KC(K)=KC(L)) 13,12,13
12 S=S+C(K)*C(L)
13 CONTINUE
14 CONTINUE
IF(ABS(S).LE.0,005) GO TO 19
WRITE(3,15) I,J,S
15 ФОРМАТ(/5X,'МАТРИЦА С НЕ ОРТОГОНАЛЬНА: I=',I3,', J=',I3
*,
*, S=',F5,3)
STOP 16
19 L1=L1+MJ
20 K1=K1+MI
NRM(6)=-NRM(6)
ISP=NRM(6)
WRITE(8,ISP) NBL,NC,NS,MC,KC,C
ISP=NRM(1)-1
WRITE(8,ISP) NRM
RETURN
END

```

```

C ПРОЦЕДУРЫ IAFP1 И IAFP2 ПОЗАИМСТВОВАНЫ ИЗ КНИГИ
C Л.Б.КОВРИКОВ, А.М.ЛЮЧИК, В.Г.ПОПОВ, А.С.УМРЕАКО.
C МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ С АВТОМАТИЧЕС-
C КИМ УЧЕТОМ СИММЕТРИИ, ИЗДАВО БГУ, МИНСК, 1978.
C ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ И
C И ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ
SUBROUTINE IAFP1
DIMENSION T(9),A(3,3),R(9),TR(21),NOSIM(10),TS(9),M(100)
*,IT(50)
*,AS(20)
COMMON /IT/IT/C/MC(800),RSR(640)/NS/NNM(30)
COMMON /TS/XYZ(52,3)
*,ATS(2823),XV(160,3)

```

```

DIMENSION AS1(20,4)
COMMON/SUS/X(100),DY(100),Z(100),MAS(100)
*,NIMR,MRESP(1000),TQ(135)
*,MW(160,12),SMA(52),N,KV
*,Q(3,3)
INTEGER AS1
EQUIVALENCE (T(1),T1),(T(2),T2),(T(3),T3),(T(4),T4),(T(5)
*),T5),
*(T(6),T6),(T(7),T7),(T(8),T8),(T(9),T9),(R(1),R1),(R(2),
*)R2),
*(R(3),R3),(R(4),R4),(TS(1),A(1,1))
REAL MAS,MA
RA(X,DY,Z)=X*X+DY*DY+Z*Z
NPS=1
CALL HELP
DATA AS1/4H ,4HSIGZ,4HSIGY,2*4HSIGZ,4H C2X,4H INV,
*4H C2Z,4*4H CN,4H SN,4H CN,4H SN,5*4H T,
*4H ,4H C2Z,4HSIGX,4HSIGY,4H ,4H C2Y,
*3*4H ,4HSIGY,
*4HSIGZ,2*4H C2X,4H C2X,2*4H ,4HSIGD,4H INV,2*4H C2D,
*3*4H ,4HSIGX,9*4H ,4HSIGZ,5*4H ,4H INV,0,2*2,
*3,1,2,3*1,4*2,3,1,3,3*4,5/
DATA TR/1,,1,,-1,,1,,-1,,1,,-1,,1,,1,,-1,,-1,,-1,,1,,
*-1,,-1,,-1,,-1,,-1,,-1,,-1,,1,/
*,
*PI/3.141593/
*,AS/4H C1,4H C2H,4H C2V,4H D2H,4H CS,
*4H D2,4H CI,4H C2,
*4H C ,4H C V,4H C H,4H D ,4H D D,4H D H,4H S ,4H T,
*4H TD,4H TH,4H O,4H OH/
DATA INV/4H INV/
DO 8888 I=1,N
8431 MAS(I)=SMA(I)
X(I)=XYZ(I,1)
DY(I)=XYZ(I,2)
8888 Z(I)=XYZ(I,3)
NC=IT(9)
KNL=0
C ВЫЧИСЛЕНИЕ И ДИАГНОАЛИЗАЦИЯ ТЕНЗОРА ИНЕРЦИИ
NMW=0
249 CONTINUE
CALL TENZ(T,N)
IF(NMR,EQ,0)GO TO 5000
DO 5001 I=1,JJ
J=M(I)
5001 MAS(J)=MAS(J)/2,
5000 S=ABS(T5)+ABS(T2)+ABS(T4)
IF(S.GT..01)GO TO 117
DO 118 I=1,3
DO 118 J=1,3
A(I,J)=0
Q(I,J)=0.
IF(I,NE,J)GO TO 118
A(I,J)=1.
Q(I,J)=1.
118 CONTINUE
GO TO 119
117 CALLKRUT(A,3,0)
C ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТ АТОМОВ К ГЛАВНЫМ ОСЯМ ТЕНЗОРА

```

```

C РАВЕНСТВО КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА-ВЫСШАЯ СИММЕТРИЯ
119 IF(ABS(T1-T3),LT,,.01,AND,ABS(T3-T6),LT,,.01)GO TO333
  J=3
  IF(ABS(T1-T6),LT,,.01)J=2
  IF(ABS(T3-T6),LT,,.01)J=1
  DO 701 I=1,3
  GO TO (702,703,704),J
702 Q(1,1)=-A(I,3)
  Q(1,2)=A(I,2)
  Q(1,3)=A(I,1)
  GO TO 701
703 Q(1,1)=A(I,1)
  Q(1,2)=-A(I,3)
  Q(1,3)=A(I,2)
  GO TO 701
704 Q(1,1)=A(I,1)
  Q(1,2)=A(I,2)
  Q(1,3)=A(I,3)
701 CONTINUE
  DO 700 I=1,3
  DO 700 I1=1,3
700 A(1,I1)=Q(I,I1)
  CALL DETU(A)
  DO 51 I=1,N
  XI=X(I)
  NY1=NY(I)
  ZI=Z(I)
  DO 52 K=1,3
52 R(I)=A(1,K)*XI+A(2,K)*NY1+A(3,K)*ZI
  X(I)=R1
  NY(I)=R2
51 Z(I)=R3
C РАВЕНСТВО ДВУХ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА-СРЕДНЯЯ СИММЕТРИЯ
  IF(J,NE,3,OR,ABS(T1-T3),LT,,.01)GO TO222
C НИЗШАЯ СИММЕТРИЯ,ПОИСК ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ
111 NOMR=0
  DO 3 I=1,9
  3 T(I)=0.
  DO 1 I=1,7
  DO 2 J=1,3
  2 T(J*4-3)=TR((I-1)*3+J)
  1 CALL EQUIV(N,T,NOSIM(I))
  DO 705 I=1,3
  DO 705 J=1,3
  Q(I,J)=0.
705 IF(I,EQ,J)Q(I,J)=1.
C ОРИЕНТАЦИЯ ОСИ Z
  IF(NOSIM(7),NE,0)GO TO 285
  II=0
  IF(NOSIM(4),NE,0)II=1
  IF(NOSIM(5),NE,0)II=2
  IF(II,NE,0)GO TO 283
  IF(NOSIM(3),NE,0)II=1
  IF(NOSIM(2),NE,0)II=2
  IF(II,EQ,0)GO TO 285
283 Q(2,2)=0.
  Q(3,3)=0.
  GO TO (287,286),II
286 Q(3,2)=-1.

```

```

  Q(2,3)=1.
  GO TO 285
287 Q(3,1)=-1.
  Q(1,1)=0.
  Q(2,2)=1.
  Q(1,3)=1.
285 DO 706 I=1,3
  DO 706 J=1,3
  JI=(J-1)*3+I
  R(JI)=0.
  DO 706 K=1,3
706 R(JI)=A(I,K)+Q(K,J)+R(JI)
  DO 707 I=1,9
707 TS(I)=R(I)
  DO 708 I=1,N
  DO 709 J=1,3
709 T(J)=Q(1,J)*X(I)+Q(2,J)*NY(I)+Q(3,J)*Z(I)
  X(I)=T1
  NY(I)=T2
708 Z(I)=T3
C НИЗШАЯ СИММЕТРИЯ,ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ
  J=1
  DO 31 I=1,3
  31 J=J+NOSIM(I)
  IF(J,EQ,2,AND,NOSIM(6),EQ,1)J=2
  IF(J,EQ,2,AND,NOSIM(6),EQ,0)J=5
  GO TO(32,33,33,33,33),J
  32 K=NOSIM(4)+NOSIM(5)
  IF(K,EQ,2)J=6
  IF(K+NOSIM(7),EQ,0,AND,NOSIM(6),EQ,1)J=7
  IF(K+NOSIM(7),EQ,1)J=8
  33 WRITE(3,598)
598 FORMAT(17ННИЗШАЯ СИММЕТРИЯ)
  WRITE(3,34)AS(J)
  KF=1
  IF(J,NE,3,OR,NOSIM(4),EQ,0)GO TO 9325
  NPR=AS1(3,1)
  AS1(3,1)=AS1(3,2)
  AS1(3,2)=NPR
9325 CONTINUE
  CALL QUART(AS1(J,4))
  GO TO309
C СРЕДНЯЯ СИММЕТРИЯ,ПОИСК ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ
222 DO 43 I=1,10
  43 NOSIM(I)=0
  34 FORMAT(1НО,25НГРУППА СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ,AS)
  NOMR=0
C ПОИСК ПОВОРОТОВ CN И ПОВОРОТОВ С ОТРАЖЕНИЕМ S2N
  NMAX=1
  DO 44 I=2,10
  DFI=2,*PI/I
  C1=COS(DFI)
  S1=SIN(DFI)
  CALL EROT(C1,S1,5,T,2)
  CALL EQUIV(N,T,MIR)
44 IF(MIR,NE,0)NMAX=I
  NOSIM(1)=NMAX
  IF(NMAX,EQ,1)GO TO 2732
  DFI=PI/NMAX

```

```

C2=COS(DFI)
S2=SIN(DFI)
CALL EROT(C2,S2,3,T,2)
CALL EQUIV(N,T,NOSIM(2))
2732 CONTINUE
K=NOMR-N
DO 105 I=1,N
105 MR+SP(I)=MRESP(I+K)
K=NOMR/N
NOMR=N
DO 1241 I=1,9
J=15*(I-1)+1
J1=J+K-1
1241 TQ(J)=TQ(J1)
C ПОИСК АТОМА, НЕ ЛЕЖАЩЕГО НА ОСИ Z
DO 5 I=1,N
IF(ABS(X(I)),GT,.01,OR,ABS(DY(I)),GT,.01)GO TO 6
5 CONTINUE
C ЕСЛИ ЕГО НЕТ-МОЛЕКУЛА ЛИНЕЙНАЯ
GO TO230
C ПОИСК ГРУППЫ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ И ОПЕРАЦИЯ SIGV И C2
6 CALL АТОМ(I,M,JJ,N,1)
IF(NMAX,EQ,1) GO TO 1010
JJ=JJ/2
J1=M(1)
DO 7 I=1,JJ
J=M(I)
RS=SQRT(RA(X(J),DY(J),0,))
C1=X(J)/RS
S1=DY(J)/RS
MIK=1
10 DO 11 K=1,2
CALL EROT(C1,S1,K,T,1)
11 CALL EQUIV(N,T,NOSIM(K+2))
IF(NOSIM(3),NE,0,OR,NOSIM(4),NE,0)GO TO 15
IF(MIR,NE,1)GO TO 7
J2=M(I+1)
XI=(X(J1)+X(J2))/2,
DYI=(DY(J1)+DY(J2))/2,
RS=SQRT(XI*XI+DYI*DYI)
IF(RS,LT,.01)GO TO7
C1=XI/RS
S1=DYI/RS
MIK=2
GO TO 10
7 CONTINUE
C ЕСЛИ НЕТ SIGV И C2 -ОСЬ X НАПРАВЛЯЕМ ПО СВЯЗИ
RS=SQRT(X(J1)**2+DY(J1)**2)
C1=X(J1)/RS
S1=DY(J1)/RS
GO TO 20
15 IF(NOSIM(2),EQ,0,OR,NOSIM(3),NE,0)GO TO20
NOMR=N
DFI=PI/(2,*NMAX)
C2=COS(DFI)
S2=SIN(DFI)
C3=C1*C2+S1*S2
S3=C1*S2+C2*S1
CALL EROT(C3,S3,1,T,1)

```

```

CALL EQUIV(N,T,NOSIM(3))
C1=C3
S1=S3
GO TO20
230 IF(KV,EQ,0)GO TO 20
KNI=1000
IF(KV,EQ,2)GO TO 799
WRITE(3,798)
798 FORMAT(1X,46#НЕВЕРНО ЗАДАНЫ ВЕКТОРА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИ
*НАТ)
NPS=0
799 CONTINUE
DO 731 J=1,2
R(J)=0,
DO 731 I=1,3
731 R(I)=R(J)+XV(1,I)*A(I,J)
C1=R1
S1=R2
20 CALL EROT(C1,S1,5,T,2)
DO 712 J=1,3
DO 713 I=1,3
S=0,
DO 714 IJ=1,3
J1=(IJ-1)*3+I
714 S=T(J1)*A(J,IJ)+S
J1=(I-1)*3+J
Q(I,J)=T(J1)
713 R(I)=S
DO 712 I=1,3
712 A(J,I)=R(I)
DO 210 I=1,N
XI=T1*X(I)+T4*DY(I)
DYI=T2*X(I)+T5*DY(I)
X(I)=XI
DY(I)=DYI
210 CONTINUE
IF(NMAX,LE,2,AND,NOSIM(2),EQ,0)GO TO 111
CALL EROT(1,,0,,1,T,1)
CALL EQUIV(N,T,NOSIM(3))
K=2*N
IF(NOMR,GT,K) NOMR=K
C ПРОВЕРКА НАЛИЧИЯ ОПЕРАЦИЯ SIGH И INV
DO 231 I=1,2
CALL EROT(1,,0,,5-I,T,2)
CALL EQUIV(N,T,NOSIM(8-I))
231 CONTINUE
C СРЕДНЯЯ СИММЕТРИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ
232 IF(NMAX,LT,10)GO TO 60
NMAX=0
J=10
IF(NOSIM(6),NE,0)J=14
GO TO 70
60 IF(NOSIM(2),EQ,0)GO TO 61
J=13
IF(NOSIM(3),NE,0)GO TO 70
NMAX=NMAX+2
J=15
GO TO 70
61 J1=NOSIM(4)+NOSIM(6)+1

```

```

GO TO(63,64,65),J1
65 J=14
GO TO 70
64 J=11
IF(NOSIM(4),NE,0)J=10
GO TO 70
63 J=9
IF(NOSIM(3),NE,0)J=12
70 WRITE(3,599)
599 FORMAT(18НОСРЕДНЯЯ СИММЕТРИЯ)
WRITE(3,66)AS(J),NMAX
66 FORMAT(1НО,25НГРУППА СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ,А5/1Н+,28Х,11)
KF=2
K=NMAX/2+2
IF(K,EQ,NMAX)GO TO 211
AS1(13,3)=INV
AS1(13,4)=3
GO TO 212
211 AS1(11,2)=INV
AS1(14,3)=INV
212 IF(NMAX/4+4,NE,NMAX)GO TO 5675
AS1(15,2)=INV
AS1(15,4)=2
5675 CALL QUART(AS1(J,4))
GO TO309

```

С ВЫСШАЯ СИММЕТРИЯ, ПОИСК ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ
С ПОИСК АБУХ ОСЕЯ СЗ

```

333 NOMR=0
CALL ATMIN(M,N,JJ)
IF(JJ,LT,4)GO TO1010
MIR=-1
J1=M(1)
XI=X(J1)
OY1=OY(J1)
ZI=Z(J1)
II=JJ=1
DO72 I=2,II
K=I+1
J2=M(I)
XJ=X(J2)
OYJ=OY(J2)
ZJ=Z(J2)
DO72 J=K,JJ
J3=M(J)
XL=X(J3)
OYL=OY(J3)
ZL=Z(J3)
R1=RA(XI=XJ,OYI=OYJ,ZI=ZJ)
R2=RA(XI=XL,OYI=OYL,ZI=ZL)
R3=RA(XJ=XL,OYJ=OYL,ZJ=ZL)
IF(ABS(R1=R2),GT,.0001,OR,ABS(R2=R3),GT,.0001)GO TO 72
X1=XI+XJ+XL
OY1=OYI+OYJ+OYL
Z1=ZI+ZJ+ZL
R1=1./SQRT(RA(X1,OY1,Z1))
X1=R1*X1
OY1=R1*OY1
Z1=R1*Z1
IF(ABS(X1)+ABS(OY1)+ABS(Z1),GT,.01)GO TO73

```

```

R2=1./(R2+0,57735)
X1=(OYI+ZJ=OYJ+ZI)*R2
OY1=(ZI+XJ=ZJ+XI)*R2
Z1=(XI+OYJ=XJ+OYI)*R2
73 CALL CHIV1(X1,OY1,Z1,5,3,T)
CALL EQUIV(N,T,NOS)
MIR=MIR+NOS
IF(MIR)72,74,75
75 IF(ABS(ABS(XK*X1+OYK+OY1+ZK+Z1)=0,33333),GT,0,0001) GO T
*O 139
NOMR=N
MIR=0
GO TO72
74 XK=X1
OYK=OY1
ZK=Z1
72 CONTINUE
С НЕТ АБУХ ОСЕЯ=СЛУЧАЙНОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ
1010 IF(NMR,EQ,1)GO TO242
NMR=1
DO 243 I=1,JJ
J=M(I)
243 MAS(J)=MAS(J)+2,
GO TO 249
242 WRITE(3,245)
245 FORMAT(21НОСЛУЧАЙНОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ/
*31НОГРУППА СИММЕТРИИ НЕ ОПРЕДЕЛЕНА)
NN=0
GO TO 1821
139 R1=XK*X1+OYK+OY1+ZK+Z1
X3=XK
OY3=OYK
Z3=ZK
С ОРИЕНТАЦИЯ ОСЕЯ X,Y,Z
247 IF(ABS(R1+,33333),LE,.0001)GO TO 76
R1=OYK+Z1-ZK+OY1
R2=ZK*X1-XK+Z1
R3=XK+OY1-OYK+X1
R4=1./SQRT(RA(R1,R2,R3))
X3=R1+R4
OY3=R2+R4
Z3=R3+R4
X1=(X1+XK)*.61238
OY1=(OY1+OYK)*.61238
Z1=(Z1+ZK)*.61238
76 XI=X1+X3
OYI=OY1+OY3
ZI=Z1+Z3
77 CALL CHIV1(XI,OYI,ZI,10,1,T)
R1=XK+T1+OYK+T4+ZK+T7
R2=XK+T2+OYK+T5+ZK+T8
R3=R1+R1+R2+R2
R3=1./R3
R3=SQRT(R3)
R3=R3+.7071068
R1=R1+R3
R2=R2+R3
C1=R1-R2
S1=R1+R2

```

```

CALL EROT(C1,S1,5,TS,2)
D078 I=1,3
D078 J=1,3
J1=(J-1)*3+I
S=0,
D079 K=1,3
J2=(K-1)*3+I
J3=(J-1)*3+K
79 S=TS(J2)*T(J3)+S
78 R(J1)=S
DO 721 I=1,3
DO 721 J=1,3
J1=(J-1)*3+I
A(J,I)=R(J1)
721 Q(J,I)=R(J1)
CALL QUART(1)
D080 I=1,N
XJ=X(I)
DYJ=DY(I)
ZJ=Z(I)
X(I)=XJ*R(1)+DYJ*R(4)+ZJ*R(7)
DY(I)=XJ*R(2)+DYJ*R(5)+ZJ*R(8)
80 Z(I)=XJ*R(3)+DYJ*R(6)+ZJ*R(9)
NOMR=N
C ПОИСК ДРУГИХ ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ
DO 71 I=2,8
71 T(1)=0,
T(1)=TR(19)
T(5)=TR(20)
T(4)=TR(21)
CALL EQUIV(N,T,I)
CALL EROT(1,,0,,1,T,1)
CALL EQUIV(N,T,I)
CALL EROT(,7071068,,7071068,1,T,1)
CALL EQUIV(N,T,NOSIM(1))
IF(NOSIM(1),NE,0)GO T0982
CALL EROT(,7071068,,7071068,2,T,1)
CALL EQUIV(N,T,NOSIM(4))
982 CALL EROT(1,,0,,4,T,2)
CALL EQUIV(N,T,NOSIM(3))
C ВЫСШАЯ СИММЕТРИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ
81 J=16
IF(NOSIM(1),EQ,0)GO T082
J=19
IF(NOSIM(3),NE,0)J=20
GO T083
82 IF(NOSIM(3),NE,0)J=18
IF(NOSIM(4),NE,0)J=17
83 WRITE(3,34)AS(J)
KF=3
309 NN=AS1(J,4)
NNM(1)=KF
NNM(2)=NN
NNM(3)=NC
1821 IF(NN,EQ,0)RETURN
213 WRITE(3,310)(AS1(J,I),I=1,3)
310 FORMAT(18НО ГЕНЕРАТОРЫ ГРУППЫ,3A5)
326 FORMAT(24НО НОВЫЕ КООРДИНАТЫ АТОМОВ/
*(2X,I3,1X,1HX,F6,2,1X,1HU,F6,2,1X,1HZ,F6,2))

```

```

WRITE(3,326)(I,X(I),DY(I),Z(I),I=1,N)
IF(KV,EQ,0)GO T03232
DO 722 I=1,KV
DO 723 J=1,3
723 R(J)=XV(I,1)*A(1,J)+XV(I,2)*A(2,J)+XV(I,3)*A(3,J)
DO 722 J=1,3
722 XV(I,J)=R(J)
3232 IF(NPS,EQ,0)STOP 16
CALL TABLE(NN,NC,KNL)
3333 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE HELP
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/SUS/C(1536)
*,MR(160,12),SMA(52),K,KV
*,D(9)
*,X,DY,Z
COMMON /TS/E(309),MB(160),KB(600),B(600,3),A(58),EM(52)
*,
*XV(160,3)
KV=0
DO 1 I=1,160
DO 1 J=1,12
1 MR(I,J)=0
L=IT(9)
I1=0
DO 2 I=1,L
J=MB(I)
MR(I,1)=KB(I1+1)
IF(J,NE,2)GO T017
MR(I,3)=KB(I1+2)
GO T06
17 MR(I,2)=KB(I1+2)
MR(I,3)=KB(I1+3)
IF(J,NE,3)GO T04
X=H(I1+2,1)
DY=B(I1+2,2)
Z=R(I1+2,3)
MR(I,6)=0
I3=I1+1
R=(B(I3,2)+Z-B(I3,3)*DY)**2
*+(H(I3,1)+Z-B(I3,3)*X)**2
*+(H(I3,1)*DY-B(I3,2)*X)**2
IF(R,GT,.0001)GO T04
CALL IRR(N,MR(I,6),2)
4 IF(J,NE,6)GO T06
IF(KB(I1+4),NE,KB(I1+6))GO T05
MR(I,4)=KB(I1+4)
X=H(I1+4,1)
DY=B(I1+4,2)
Z=R(I1+4,3)
CALL IRR(N,MR(I,6),2)
GO T06
5 DO 7 M=1,3
7 MR(I,6+M)=KB(I1+3+M)
DO 8 M=1,2

```

```

DO 9 JL=1,3,2
I2=I1+3*(M-1)+JL
X=B(I2,1)
DY=B(I2,2)
Z=B(I2,3)
R1=X+X+DY+DY+Z+Z
IF(R1,GT.,0001)GO TO10.
9 CONTINUE
10 CALL IRR(N, KK, 2)
R=1.
IF(KK,GT.0)GO TO12
R=-1.
KK=ABS(KK)
12 MR(I,6+6*(M-1))=KK
DO 11 JL=1,3,2
I2=I1+3*(M-1)+JL
R1=X+B(I2,1)+DY+B(I2,2)+Z+B(I2,3)
R2=1.0
IF(R1,LT.0) R2=-1.0
R1=ABS(R1)
R1=(R1+100,0+30000,0)*R+R2
KK=FIX(R1)
I2=4+JL/2+6*(M-1)
11 MR(I,I2)=KK
8 CONTINUE
6 I1=I1+J
2 CONTINUE
K=IT(2)
DO 15 I=1,K
15 SMA(I)=1./EM(I)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE TENZ(T,N)
COMMON/SUS/X(100),DY(100),Z(100),MAS(100)
REAL MAS,MA
DIMENSION T(9)
S=0,0
XC=0,0
DYC=0,0
ZC=0,0
DO 1 I=1,N
S=S+MAS(I)
XC=XC+MAS(I)+X(I)
DYC=DYC+MAS(I)+DY(I)
1 ZC=ZC+MAS(I)+Z(I)
XC=XC/S
DYC=DYC/S
ZC=ZC/S
DO 2 I=1,N
X(I)=X(I)-XC
DY(I)=DY(I)-DYC
2 Z(I)=Z(I)-ZC
DO 49 I=1,6
49 T(I)=0,0
DO 50 I=1,N
XI=X(I)

```

```

DYI=DY(I)
ZI=Z(I)
MA=MAS(I)
T(1)=T(1)+MA*(DYI+DYI+ZI+ZI)
T(2)=T(2)-MA*XI+DYI
T(4)=T(4)-MA*XI*ZI
T(3)=T(3)+MA*(XI+XI+ZI+ZI)
T(5)=T(5)-MA*DYI*ZI
50 T(6)=T(6)+MA*(XI+XI+DYI+DYI)
S=(T(1)+T(3)+T(6))/30,0
DO 41 I=1,6
41 T(I)=T(I)/S
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DETU(A)
DIMENSION A(9)
S=A(1)*(A(5)+A(9)-A(8)+A(6))-
-A(4)*(A(2)+A(9)-A(3)+A(8))+
+A(7)*(A(2)+A(6)-A(3)+A(5))
IF(S,GT.0,0) RETURN
DO 1 I=1,3
1 A(I)=-A(I)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE ATOM(II,M,JJ,N,K)
C ПОИСК ЭКВИВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ И РАСПОЛОЖЕНИЕ ИХ
C В ПОРЧКЕ ВОЗРАСТАНИЯ РАССТОЯНИЯ ОТ ЗАДАННОГО
COMMON/SUS/X(100),DY(100),Z(100),MAS(100)
DIMENSION M(100)
REAL MAS,MASI
XI=X(II)
DYI=DY(II)
ZI=Z(II)
MASI=MAS(II)
M(1)=II
L=1
GO TO(1,2),K
1 R=XI**2+DYI**2
DO 3 J=1,N
IF(J,EQ,II)GO TO3
IF(ABS(MASI-MAS(J)),GT.,.01)GO TO 3
IF(ABS(ZI-Z(J)),GT.,.01) GO TO 3
IF(ABS(R-X(J)**2-DY(J)**2),GT.0,0001) GO TO 3
L=L+1
M(L)=J
3 CONTINUE
GO TO 6
2 R=XI**2+ZI**2+DYI**2
DO 4 J=1,N
IF(J,EQ,II)GO TO4
IF(ABS(MASI-MAS(J)),GT.,.01)GO TO 4
IF(ABS(R-X(J)**2-DY(J)**2-Z(J)**2),GT.,.0001)GO TO4
L=L+1

```

```

M(I)=J
4 CONTINUE
6 JJ=L
IF(JJ,LE,2)GO TO10
JL=JJ-1
DO 7 L=2,JL
MM=M(L)
MK=L
R1=(XI-X(L))*2+(YI- $\square$ Y(L))*2+(ZI-Z(L))*2
LL=L+1
DO 8 I=LL,JJ
R2=(XI-X(I))*2+(YI- $\square$ Y(I))*2+(ZI-Z(I))*2
IF(R2,GT,R1)GO TO 8
M(L)=M(I)
R1=R2
MK=I
8 CONTINUE
M(MK)=MM
7 CONTINUE
10 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE KRUTI(A,R,N,MV)
DIMENSION A(1),R(1)
C ОБРАЗОВАНИЕ ЕДИНИЧНОЙ МАТРИЦЫ
5 RANGE=1,0E-6
IF(MV-1) 10,25,10
10 IQ=-N
DO 20 J=1,N
IQ=IQ+N
DO 20 I=1,N
IJ=IQ+I
R(IJ)=0,0
IF(I-J) 20,15,20
15 R(IJ)=1,0
20 CONTINUE
C ВЫЧИСЛЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ И КОНЕЧНОЙ НОРМЫ(ANORM,ANRMX)
25 ANORM=0,0
DO 35 I=1,N
DO 35 J=I,N
IF(I-J) 30,35,30
30 IA=I+(J+J-J)/2
ANORM=ANORM+A(IA)*A(IA)
35 CONTINUE
IF(ANORM) 165,165,40
40 ANORM=1,414* $\square$ RT(ANORM)
ANRMX=ANORM*RANGE/FLOAT(N)
C ОБРАЗОВАНИЕ ИНДИКАТОРОВ I ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОРОГОВОГО ЗНАЧЕНИЯ
C THR
INI=0
THN=ANORM
45 THN=THR/FLOAT(N)
50 L=1
55 M=L+1
C ВЫЧИСЛЕНИЕ SIN И О COS
60 MQ=(M*M-M)/2

```

```

LQ=(L*L-L)/2
LM=L+MQ
62 IF(ABS(A(LM))-THR) 130,65,65
65 INI=1
LL=L+LQ
MM=M+MQ
X=0,5*(A(LL)-A(MM))
68  $\square$ Y=-A(LM)/ $\square$ RT(A(LM)+A(LM)+X*X)
IF(X) 70,75,75
70  $\square$ Y=- $\square$ Y
75 SINX= $\square$ Y/ $\square$ RT(2,0*(1,0+( $\square$ RT(1,0- $\square$ Y* $\square$ Y))))
SINX2=SINX*SINX
78 COSX= $\square$ RT(1,0-SINX2)
COSX2=COSX*COSX
SINCS=SINX*COSX
C ПЕРЕСТАНОВКА L И M СТОЛБЦОВ
ILU=N*(L-1)
IMU=N*(M-1)
DO 125 I=1,N
IQ=(I+I-I)/2
IF(I-L) 80,115,80
80 IF(I-M) 85,115,90
85 IM=I+MQ
GO TO 95
90 IM=M+IQ
95 IF(I-L) 100,105,105
100 IL=I+LQ
GO TO 110
105 IL=L+IQ
110 X=A(IL)*COSX-A(IM)*SINX
A(IM)=A(IL)*SINX+A(IM)*COSX
A(IL)=X
115 IF(MV-1) 120,125,120
120 ILM=ILO+I
IMM=IMO+I
X=k(ILR)*COSX=R(IMR)*SINX
R(IMR)=R(ILR)*SINX+R(IMR)*COSX
R(ILR)=X
125 CONTINUE
X=2,0*A(LM)*SINCS
 $\square$ Y=A(LL)+COSX2+A(MM)+SINX2-X
X=A(LL)*SINX2+A(MM)+COSX2+X
A(LM)=(A(LL)-A(MM))*SINCS+A(LM)*(COSX2-SINX2)
A(IL)= $\square$ Y
A(MM)=X
C ПРОВЕРКА НА ЗАВЕРШЕНИЕ
C ПРОВЕРКА НА M-ПОСЛЕДНИЙ СТОЛБЕЦ
130 IF(M-N) 135,140,135
135 M=M+1
GO TO 60
C ПРОВЕРКА НА L-ВТОРОЙ СТОЛБЕЦ ОТ КОНЦА
140 IF(L-(N-1)) 145,150,145
145 L=L+1
GO TO 55
150 IF(IND-1) 160,155,160
155 INI=0
GO TO 50
C ПРОВЕРКА ПОРОГОВОГО ЗНАЧЕНИЯ С КОНЕЧНОЙ НОРМОЙ
160 IF(THR-ANRMX) 165,165,45

```



```

C      УПОРЯДОЧЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ И СОБСТВЕННЫХ ВЕКТОРОВ
165 IQ=-N
      DO 185 I=1,N
      IQ=IQ+N
      LL=I+(I+I-1)/2
      JQ=N*(I-2)
      DO 185 J=I,N
      JQ=JQ+N
      MM=J+(J+J-1)/2
      IF(A(LL)-A(MM)) 170,185,185
170 X=A(LL)
      A(LL)=A(MM)
      A(MM)=X
      IF(MV=1) 175,185,175
175 DO 180 K=1,N
      ILR=IQ+K
      IMR=JQ+K
      X=A(ILR)
      R(ILR)=R(IMR)
180 R(IMR)=X
185 CONTINUE
      RETURN
      ENI

```

```

      SUBROUTINE EQUIV(N,T,NOS)
C      ПРОВЕРКА ПРИСУТСТВИЯ В ГРУППЕ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ
C      ЗАДАННОЙ ОПЕРАЦИИ
      COMMON/SUS/X(100),DY(100),Z(100),MAS(100)
      * ,NOMR,MRESP(1000),TQ(15,3,3)
      REAL MAS,MA
      DIMENSION T(3,3)
      NOS=0
      DO 1 I=1,N
      XA=T(1,1)*X(I)+T(1,2)*DY(I)+T(1,3)+Z(I)
      DYA=T(2,1)*X(I)+T(2,2)*DY(I)+T(2,3)+Z(I)
      MA=MAS(I)
      ZA=T(3,1)*X(I)+T(3,2)*DY(I)+T(3,3)+Z(I)
      DO 2 J=1,N
      IF(ABS(XA-X(J)),GT.,.01)GO TO 2
      IF(ABS(MA-MAS(J)),GT.,.01)GO TO 2
      IF(ABS(DYA-DY(J)),GT.,.01)GO TO 2
      IF(ABS(ZA-Z(J)),GT.,.01)GO TO 2
      KK=J
      GO TO 1
2 CONTINUE
      RETURN
1 MRESP(I+NOMR)=KK
      NOS=NOS+1
      NOMR=NOMR+N
      L=NOMR/N
      DO 3 I=1,3
      DO 3 J=1,3
3 TQ(L,I,J)=T(I,J)
      RETURN
      ENI

```

```

      SUBROUTINE CHIV1(X,DY,Z,NOP,NM,T)
C      ПОСТРОЕНИЕ МАТРИЦЫ ЗАДАННОЙ ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ
C      ОТНОСИТЕЛЬНО ОСИ,НАПРАВЛЕННОЙ ПО ВЕКТОРУ
C      С КООРДИНАТАМИ X,Y,Z
      DIMENSION C(3,3),T(3,3),T1(3,3)
      DATA PI/3.141593/
      RO=X+X+DY*DY
      R=RO+Z+Z
      RO=SQRT(RO)
      R=SQRT(R)
      DCF=Z/R
      DSF=RO/R
      CA=1.
      SA=0.
      IF(RO,LT.,.01)GO TO 1
      CA=X/RO
      SA=DY/RO
1 C(1,1)=CA*DCF
      C(2,1)=-SA
      C(3,1)=CA*DSF
      C(1,2)=SA*DCF
      C(2,2)=CA
      C(3,2)=SA*DSF
      C(1,3)=-DSF
      C(2,3)=0.
      C(3,3)=DCF
      IF(NOP,NE,10)GO TO 6
      DO 5 I=1,3
      DO 5 J=1,3
5 T(I,J)=C(I,J)
      RETURN
6 DFI=PI+2./NM
      C1=COS(DFI)
      S1=SIN(DFI)
      CALL EROT(C1,S1,NOP,T1,2)
      DO 2 I=1,3
      DO 2 L=1,3
      S=0.
      DO 3 K=1,3
      P=0.
      DO 4 J=1,3
4 P=P+T1(J,K)*C(J,I)
3 S=S+P*C(K,L)
2 T(I,L)=S
      RETURN
      ENI

```

```

      SUBROUTINE ATMIN(M,N,JJ)
C      ПОИСК МИНИМАЛЬНОЙ ГРУППЫ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ
      DIMENSION M(100),M1(100)
      DO 5 I=1,N
5 M1(I)=I
      J2=1000
      DO 2 I=1,N
      IF(M1(I).EQ.0)GO TO 2
      CALL ATOM(I,M,JJ,N,2)

```

```

DO 1 K=1,JJ
J1=M(K)
1 M1(J1)=0
IF(J2,LE, JJ,OR, JJ,LT,2)GO TO2
J2=JJ
J3=I
2 CONTINUE
CALL ATOM(J3,M, JJ,N,2)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE QUART(N)
COMMON/SUS/A(400)
*,M(1001),TQ(15,3,3)
*,B(1974)
*,Q(3,3)
DIMENSION R(3,3)
DO 1 I=1,N
DO 3 J=1,3
DO 3 JJ=1,3
R(J, JJ)=0,
DO 3 K=1,3
DO 3 L=1,3
3 R(J, JJ)=R(J, JJ)+Q(L, JJ)*Q(K, J)*TQ(I, K, L)
DO 1 J=1,3
DO 1 K=1,3
1 TQ(I, J, K)=R(J, K)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EROT(CO,SI,NOP,T,NIM)
C ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЦЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ
C ЗАДАННОЙ ОПЕРАЦИИ ГРУППЫ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ
DIMENSION TR(15),T(3,3)
INTEGER TR
DATA TR/1,-1,-1,1,-1,1,1,1,-1,-1,-1,-1,1,1,1/
N=NOP+1
N=N+3
A=TR(N+1)
B=TR(N+2)
DO 1 I=1,3
DO 1 J=1,3
1 T(I, J)=0,
T(3,3)=TR(N+3)
GO TO(2,3),NIM
2 T(1,1)=CO*CO+A*SI+SI*B
T(1,2)=CO*SI*(A=B)
T(2,1)=T(1,2)
T(2,2)=CO*CO+B*SI*SI*A
RETURN
3 T(1,1)=A*CO
T(1,2)=A*SI
T(2,1)=-B*SI
T(2,2)=B*CO
RETURN

```

END

```

SUBROUTINE TABLE(NN,NC,JL)
C ПОСТРОЕНИЕ ТАБЛИЦЫ ПЕРЕХОДОВ КООРДИНАТ
COMMON/C/ MC(800)
COMMON/SUS/A(400)
*,NOMR,MRESP(1000),TQ(15,3,3)
*,M(160,12),SMA(52),N,KV
COMMON /TS/AI(2979),XV(160,3)
DIMENSION MS(12),QYY(3)
EQUIVALENCE (MS(1),J1),(MS(2),J2),(MS(3),J3),(MS(4),J4),
*(MS(5),
*J5),(MS(6),J6),(MS(7),J7),(MS(8),J8),(MS(9),J9),
*(MS(10),J10),(MS(11),J11),(MS(12),J12)
KNI=1
397 NO=N
DO 322 I=1,NN
NO=NO+N
K=(I-1)*NC
DO 322 JI=1,NC
IS=1,
DO 501 J=1,12
501 MS(J)=MR(JI,J)
DO 502 J=1,12
JR=MS(J)
IF(JR,EQ,0,OR,J,EQ,6,OR,J,EQ,12)GO TO 502
IF(IABS(JR),GT,20000)GO TO502
MS(J)=MRESP(JR+NO)
502 CONTINUE
KS=2
DO 700 J=1,2
JK=4+KS+6*(J-1)
R=1,
JR=MS(JK)
IF(JR,EQ,0)GO TO 700
IF(I,NE,1,OR,JL,NE,1000) GO TO 701
MC(JI)=10000
GO TO 322
701 IF(JR,LT,0)R=-1,
JR=IABS(JR)
DO 504 JJ=1,3
QYY(JJ)=0,
DO 504 II=1,3
504 QYY(JJ)=QYY(JJ)+XV(JR,II)*TQ(I, JJ, II)*R
KR=1
603 DO 601 II=1,KV
R=0,
DO 602 JJ=1,3
602 R=R+XV(II, JJ)+QYY(JJ)*KR
IF(ABS(R-1),GT,.0001)GO TO 601
MS(JK)=KR*II
GO TO 700
601 CONTINUE
IF(KR,LT,0)GO TO 604
KR=-1
GO TO 603
604 KV=KV+1

```

```

IF(KV,LE,160)GO T0605
WRITE(3,606)
606 FORMAT(20НОВЕКТОРОВ БОЛЬШЕ 160)
STOP 16
605 CONTINUE
DO 607 II=1,3
607 XV(KV,II)=DYV(II)
MS(JK)=KV
KNL=2
700 CONTINUE
507 DO 508 I1=1,NC
IJ=1
516 IF(J2,NE,MR(I1,2),OR,J8,NE,MR(I1,8))GO T0540
IF(IABS(J4),GT,20000)GO T0691
I3=MR(I1,6)+IS
I4=MR(I1,1)
I5=MR(I1,3)
IF(I3,NE,J6)GO T0540
IF((I4,NE,J1,OR,I5,NE,J3),AND,(I4,NE,J3,OR,I5,NE,J1))GO
* T0540
GO TO 692
691 JS=1
IF(J6+IS,LT,0)JS=-1
JR=IABS(J6)
IF(MR(I1,6),NE,JR)GO T0540
JT=1
IF(J12+IS,LT,0)JT=-1
JM=IABS(J12)
IF(MR(I1,12),NE,JM)GO T0540
I2=MR(I1,4)+JS
I3=MR(I1,5)+JS
I4=MR(I1,1)
I5=MR(I1,3)
IF((I2,NE,J4,OR,I3,NE,J5,OR,I4,NE,J1,OR,I5,NE,J3),AND,
*(I2,NE,J5,OR,I3,NE,J4,OR,I4,NE,J3,OR,I5,NE,J1))GO T0540
I2=MR(I1,10)*JT
I3=MR(I1,11)*JT
I4=MR(I1,7)
I5=MR(I1,9)
IF((I2,NE,J10,OR,I3,NE,J11,OR,I4,NE,J7,OR,I5,NE,J9),AND,
*(I2,NE,J11,OR,I3,NE,J10,OR,I4,NE,J9,OR,I5,NE,J7))GO T054
*0
692 MC(JI+NC+(I-1))=I1+IS
GO TO 322
540 IF(IJ,EQ,2)GO TO 508
IJ=2
IF(MS(12),EQ,0)GO T0508
DO 514 II=1,6
JJ=MS(II)
MS(II)=MS(II+6)
514 MS(II+6)=JJ
GO TO 516
508 CONTINUE
IF(IS,LT,0,OR,(J6,EQ,0,AND,J12,EQ,0))GO TO 517
IS=-1
GO TO 507
517 NC=NC+1
IF(NC,LE,160)GO TO 518
WRITE(3,519)

```

```

519 FORMAT(51Н0ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООР
*ДИНАТ)
STOP 16
518 DO 520 II=1,12
520 MR(NC,II)=MS(II)
KNL=2
WRITE(3,521)NC,(MR(NC,II),II=1,12),JI,I
521 FORMAT(1X,18НВВЕДЕНА КООРДИНАТА,15,5X,1215,3X,2Н13,15,3X
*,3НГЕН,
*15)
DO 640 I1=1,2
I2=2
I3=4+I2+6*(I1-1)
IF(MR(NC,I3),EQ,0)GO TO 640
I3=MR(NC,I3)
R=1,
IF(I3,LT,0)R=-1,
I4=IABS(I3)
X=XV(I4,1)*R
DY=XV(I4,2)*R
Z=XV(I4,3)*R
WRITE(3,641)I3,X,DY,Z
641 FORMAT(1X,15,3F10,4)
640 CONTINUE
GO TO 397
322 CONTINUE
IF(KNL,EQ,2)STOP 16
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE IRR(N,K,J)
COMMON/SUS/A(1536)
*,M*(160,12),SMA(52),M,KV
*,B(9)
*,X,DY,Z
COMMON /TS/ATS(2979),XV(160,3)
1 R=X*X+DY*DY+Z*Z
R=1./SORT(R)
X=X*R
DY=DY*R
Z=Z*R
L=1
IF(KV,EQ,0)GO TO 4
3 DO 2 I=1,KV
S=(X*XV(I,1)+DY*XV(I,2)+Z*XV(I,3))*L
IF(ABS(S-1.),GT,.0001)GO TO 2
K=I+L
RETURN
2 CONTINUE
IF(L,LT,0)GO TO 4
L=-1
GO TO 3
4 KV=KV+1
XV(KV,1)=X
XV(KV,2)=DY
XV(KV,3)=Z
K=K+V

```

RETURN
END

```
SUBROUTINE IAFP2
EQUIVALENCE (SCS(1),SSS(1))
COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME
DIMENSION SSS(160)
EQUIVALENCE (CMM(1),SC(1)),
*(CMM(351),SB(1)),(CMM(501),SNB(1))
COMMON/TS/SCS,ASC
COMMON/SUS/NBS,NSS,NMC,SCB,MCS,MCO,MS
COMMON /IT/IT(50)/C/MMM(160),MMC(640),CMM(640)
*/NS/NNS(15),MNS(15)
EQUIVALENCE (MMM(1),MC(1)),(MMC(1),MC(161))
DIMENSION SB(50,3),NBS(160),NSS(50),NMC(160),SCB(5000),
* NKL(5000),MC(800),MCS(50),SCS(50,50)
*,
*ASC(50,3),SC(2,100),MCO(160),MS(50),SNB(50)
KK=NNS(1)
NG=NNS(2)
NC=NNS(3)
IT(10)=NC
IF(NG,NE,0)GO TO 8989
IT(3)=1
IJ=1
GO TO 10000
8989 CONTINUE
DO 8707 I=1,50
8707 NSS(I)=0
IJ=1
NJK=0
C ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ
IJ=0
DO 1 I=1,NC
1 MC(I)=1
8 DO 7 I=1,3
7 ASC(I,I)=SH
DO 48 J=1,50
48 MS(J)=0
C ПОИСК НЕРАССМОТРЕННОЙ КООРДИНАТЫ
DO 2 I=1,NC
IF(MCO(I),NE,0)GO TO3
2 CONTINUE
GO TO 8710
3 MCS(I)=I
SCS(I,1)=1,
C ПОИСК ГРУППЫ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ КООРДИНАТ ДЛЯ ГРУПП С И Т
J=1
I2=1
K=K+1
IF(K,EO,0)GO TO 9
4 DO 5 II=1,K
J1=MCS(I2)
LQ=1
IF(J1,LT,0)LQ=-1
J1=IABS(J1)
J1=MC(J1+(II-1)*NC)
```

```
IF(J1,NE,10000)GO TO 8376
ASC(I,1)=ES
GO TO9
8376 J1=J1*LQ
DO 6 J2=1,J
IF(J1,EO,MCS(J2))GO TO 5
6 CONTINUE
J=J+1
MCS(J)=J1
5 CONTINUE
IF(I2,GE,J) GO TO 100
I2=I2+1
GO TO 4
C АЕРСТВИЕ ГЕНЕРАТОРАМИ ВТОРОГО ПОРЯКА
100 CALL SIRIU(I2,KK)
DO 7335 I=1,I2
RS=1,
IF(MCS(I),LT,0)RS=1,
MCS(I)=IABS(MCS(I))
DO 7335 J=1,I2
7335 SCS(J,I)=SCS(J,I)*RS
9 MS(I)=2
NM=I2
I=1
141 I1=MCS(I)
I3=I+1
145 IF(I3,GT,I2)GO TO146
DO 142 I4=I3,I2
IF(MCS(I4),NE,I1)GO TO 142
DO 143 J=1,NM
143 SCS(J,I)=SCS(J,I)+SCS(J,I4)
I2=I2+1
IF(I4,GT,I2)GO TO 1021
DO 144 J=I4,I2
MCS(J)=MCS(J+1)
DO 144 I8=1,NM
144 SCS(I8,J)=SCS(I8,J+1)
GO TO 145
142 CONTINUE
1021 I=I+1
IF(I,LT,I2)GO TO 141
146 CONTINUE
NK=I2
IF(NG,EO,0)GO TO 154
IL=2
IF(KK,EO,1)IL=1
L=K
IF(KK,EO,3)L=2
IF(L,GT,NG)GO TO 154
DO 6363 I=1,NM
R1=0,
DO 6362 J=1,I2
6362 R1=R1+ABS(SCS(I,J))
6363 IF(R1,LT,.0001)ASC(I,1)=OK
DATA OK/4HOKOK/
DO 11 IN=L,NG
DO 38 I=1,NM
38 MS(I)=1
K0=0
```

```

NK=I2*2
DO 39 I=1,I2
I1=MCS(I)
I1=MC(NC+(IN-1)+I1)
39 MCS(I+I2)=I1
J=MCS(I2+1)
J=IABS(J)
DO 40 I=1,I2
IF(J,NE,MCS(I))GO TO 40
KO=1
NK=I2
GO TO 71
40 CONTINUE
C СИММЕТРИЗАЦИЯ КООРДИНАТ
71 DO 12 II=1,NM
MS(II)=0
IF(ASC(II,1)/2,,EQ,OK/2,)GO TO12
MS(II)=2
IF(ASC(II,1)/2,,EQ,ASS/2,,AND,КК,EQ,3,AND,IN,LE,3)GO TO1
*2
C ПЕРЕСЛКА КООРДИНАТЫ В РАБОЧИЯ МАССИВ
DO 13 I=1,2
DO 13 J=1,I2
13 SC(I,J)=SCS(II,J)
DATA SH,SIM,ASIM/4H ,4H SIM,4HASIM/
I=1
S=+1,
SS=SIM
28 LL=IL
C ДОПОЛНЕНИЕ КООРДИНАТЫ
DO14J=1,I2
RQ=1,
IF(MCS(I2+J),LT,0)RQ=-1,
SC(I,I2+J)=S*SC(I,J)
**RQ
14 CONTINUE
IF(KO,NE,1) GO TO 30
C УПЛОТНЕНИЕ,ПРОВЕРКА НА ОРТОГОНАЛЬНОСТЬ
DO 41 I1=1,I2
J1=MCS(I1)
J3=I2+1
J4=I2+2
DO*2J=J3,J4
IF(J1,EQ,IABS(MCS(J)))GO TO 41
42 CONTINUE
41 SC(I,I1)=SC(I,I1)+SC(I,J)
R1=0,
DO 43 J=1,I2
43 R1=R1+ABS(SC(I,J))
IF(R1,LE,,0001)GO TO 21
IF(КК,EQ,3,AND,IN,EQ,2)GO TO 30
DO 44 J=1,50
IF(MS(J),NE,2)GO TO 44
IF(J,EQ,II) GO TO 44
R1=0,
R2=0,
DO 45 J1=1,I2
R2=R2+SCS(J,J1)**2
R1=R1+SCS(J,J1)*SC(I,J1)

```

```

45 CONTINUE
IF(ABS(R1),LE,,0001)GO TO44
R1=R1/R2
R2=0,
DO 6262 J1=1,I2
SC(I,J1)=SC(I,J1)-R1+SCS(J,J1)
6262 R2=R2+ABS(SC(I,J1))
IF(R2,LE,,0001)GO TO21
44 CONTINUE
30 CONTINUE
C ПОИСК СВОБОДНОГО МЕСТА МАССИВЕ КООРДИНАТ СИММЕТРИИ
20 DO 46 J=1,50
IF(MS(J),EQ,0)GO TO 47
46 CONTINUE
47 MS(J)=2
C ЗАПИСЬ КООРДИНАТЫ В МАССИВ КООРДИНАТ СИММЕТРИИ
DO 49 J1=1,NK
49 SCS(J,J1)=SC(I,J1)
IF(ASC(II,1)/2,,NE,AF/2,,OR,IN,NE,3)GO TO 83
SS=ES
LL=1
IF(I,EQ,2)SS=FZ
83 DO 27 I1=1,3
ASC(J,I1)=ASC(II,I1)
IF(I1,GE,LL)ASC(J,I1)=SH
27 CONTINUE
26 ASC(J,LL)=SS
21 I=I+1
SS=ASIM
S=-1,
IF(I,EQ,2)MS(II)=0
IF(КК,EQ,3,AND,IN,EQ,2)GO TO 12
IF(I,LE,2)GO TO 28
12 CONTINUE
I2=NK
IF(КК,EQ,3,AND,IN,EQ,3) IL=1
IL=IL+1
C УПЛОТНЕНИЕ МАССИВА КООРДИНАТ
DO50I=1,49
IF(MS(I),EQ,2)GO TO 50
I1=I+1
DO 51 J=I1,50
IF(MS(J),EQ,2)GO TO 52
51 CONTINUE
GO TO 53
52 DO 54 J1=1,NK
54 SCS(I,J1)=SCS(J,J1)
DO 55 J1=1,3
55 ASC(I,J1)=ASC(J,J1)
MS(I)=2
MS(J)=0
50 CONTINUE
53 CONTINUE
C ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА КООРДИНАТ
NM=0
DO 81 I1=1,50
IF(MS(I1),NE,2)GO TO 81
NM=NM+1
81 CONTINUE

```

```

DO 7332 I=1,I2
7332 MCS(I)=IABS(MCS(I))
11 CONTINUE
154 I8=0
I9=1
61 DO 74 I=1,NM
J=1
J1=1
C ВЫЧЕРКИВАНИЕ НУЛЕВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
75 IF (ABS(SCS(I,J)),LT,.01)GO TO 76
MS(J1)=MCS(J)
SC(1,J1)=SCS(I,J)
J1=J1+1
76 J=J+1
IF (J,LE,I2)GO TO 75
J2=J1-1
J1=J2-1
C УПОРЯДОЧЕНИЕ КООРДИНАТ
IF (J1,EQ,0)GO TO 79
DO 77 J=1,J1
J4=J
J3=MS(J)
I1=J+1
S=SC(1,J)
DO 78 I3=I1,J2
J5=MS(I3)
IF (J5,GT,J3)GO TO 78
J4=I3
J3=J5
78 CONTINUE
MS(J4)=MS(J)
MS(J)=J3
SC(1,J)=SC(1,J4)
77 SC(1,J4)=S
79 R1=1000,
DO 435 J=1,J2
S=SC(1,J)
435 SNB(J)=S
IJ=IJ+1
IF (IJ,NE,1)GO TO 8701
DO 8702 L1=1,3
8702 SB(L1,L1)=ASC(I,L1)
8701 DO 8703 L1=1,IJK
IF (SB(L1,1)/2,,EQ,ASC(I,1)/2,
*,AND,SB(L1,2)/2,,EQ,ASC(I,2)/2,
*,AND,SB(L1,3)/2,,EQ,ASC(I,3)/2,)GO TO 8704
8703 CONTINUE
IJK=IJK+1
L1=IJK
DO 8705 L2=1,3
8705 SB(L1,L2)=ASC(I,L2)
8704 NBS(IJ)=L1
NMC(IJ)=J2
NSS(L1)=NSS(L1)+1
DO 8706 L1=1,J2
NKC(L1+NJK)=MS(L1)
8706 SCR(L1+NJK)=SNB(L1)
NJK=NJK+J2
74 CONTINUE

```

```

C ГЕНЕРИРОВАНИЕ X И Y-КОМПОНЕНТ ТРИЖАМ ВЫРОЖДЕННЫХ КООРДИНАТ
DO 64 I=1,NK
J=MCS(I)
64 MCO(J)=0
DATA ASS,AF,FZ,DFY,FX,ES/4H A,4H F,4H FZ,4H FY,
*4H FX,4H E/
DO 92 J=1,NM
S=ASC(J,1)
IF (S/2,,EQ,DFY/2,)GO TO 102
IF (S/2,,NE,FZ/2,)GO TO 92
I8=I8+1
MS(I8)=J
92 CONTINUE
IF (I8,EQ,0)GO TO 102
NM=I8
IF (I9,EQ,2)GO TO 96
DO 93 J=1,I8
I1=MS(J)
DO 94 I=1,NK
94 SCS(J,I)=SCS(I1,I)
DO 95 I=2,3
95 ASC(J,I)=ASC(I1,I)
ASC(J,1)=FX
93 CONTINUE
GO TO 97
96 DO 98 J=1,I8
98 ASC(J,1)=DFY
97 DO 99 I=1,NK
J=MCS(I)
J=MC(J)
99 MCS(I)=J
DO 7334 I=1,NK
RQ=1,
IF (MCS(I),LT,0)RQ=-1,
MCS(I)=IABS(MCS(I))
DO 7334 J=1,NM
7334 SCS(J,I)=SCS(J,I)*RQ
I9=I9+1
IF (I9,LE,3)GO TO 61
102 CONTINUE
GO TO 8
8710 WRITE(3,8708)
IMIS=0
NO=IJ
8708 FORMAT(1X,33НПОЛУЧЕНЫ СЛЕДУЮЩИЕ ТИПЫ СИММЕТРИИ)
8712 JN=5
JM=1
DO 8780 I=1,50
8780 MS(I)=I
8711 IF (IJK,LT,JN)JN=IJK
WRITE(3,8713) (MS(I),I=JM,JN)
8713 FORMAT(21НОМЕР БЛОКА ,5(8X,I2,10X))
WRITE(3,8714) ((SB(J,I),I=1,3),J=JM,JN)
8714 FORMAT(1X,20НТИП СИММЕТРИИ ,5(5X,3A5))
WRITE(3,8715) (NSS(J),J=JM,JN)
8715 FORMAT(1X,20НРАЗМЕРНОСТЬ БЛОКА ,5(8X,I3,9X))
JN=JN+5
JM=JM+5
IF (JM,LE,IJK)GO TO 8711

```

```

JN=0
DO 8716 J=1,IJK
IF(NSS(J),LT,80)GO TO 8716
JN=JN+1
MS(JN)=NSS(J)
8716 CONTINUE
IF(IT(3),LT,0)IMIS=1
8720 IF(IJK,LE,15)GO TO 8718
WRITE(3,8719)
8719 FORMAT(1X,33НЧИСЛО БЛОКОВ ПРЕВЫШАЕТ ДОПУСТИМОЕ)
IMIS=1
8718 IF(JN,EQ,0) GO TO 8721
IF(JN,NE,0)WRITE(3,8717)(MS(J),J=1,JN)
8717 FORMAT(1X,39НПРЕВЫШЕНА ДОПУСТИМАЯ РАЗМЕРНОСТЬ БЛОКОВ/(1X
*,6I3))
IMIS=1
8721 IF(NJK,LE,640)GO TO 8722
IMIS=1
WRITE(3,8723)NJK
8723 FORMAT(1X,24ММАТРИЦА С СЛИШКОМ ВЕЛИКА,18)
8722 IF(IMIS,EQ,0)GO TO 8750
PAUSE 'ПОДЛОЖИТЬ МАССИВ КАПТ РЕП'
READ(1,8724)I
IT(3)=1
IF(I,EQ,0)STOP 16
IF(I,LT,0)GO TO 8743
READ(1,8724)JN,(MS(JM),JM=1,JN)
8724 FORMAT(20I4)
GO TO 8745
8743 WRITE(3,8744)
8744 FORMAT(1X,19НПОНИЖЕНИЕ СИММЕТРИИ)
READ(1,8724)I
IT(3)=I
READ(1,8724)I
NG=NG+1
IF(NG,GE,3,OR,KK,NE,3)GO TO 8977
KK=2
NG=1
8977 CONTINUE
IF(NG,GT,0)GO TO 8989
IT(3)=1
IJK=1
GO TO 10000
8745 NJK=0
I=0
DO 8730 J=1,IJK
DO 8731 L1=1,JN
JM=0
IF(MS(L1),EQ,J)GO TO 8732
8731 CONTINUE
I=I+1
MC(I)=NSS(J)
DO 8739 L2=1,3
8739 SB(I,L2)=SB(J,L2)
JM=I
8732 DO 8738 L1=1,NC
IF(NBS(L1),NE,J)GO TO 8738
NBS(L1)=JM
IF(JM,EQ,0)GO TO 8738

```

```

NJK=NJK+NMC(L1)
8738 CONTINUE
8730 CONTINUE
IJK=I
JN=0
DO 8737 I=1,IJK
J=MCO(I)
JN=JN+J
8737 NSS(I)=J
NO=JN
IT(3)=0
WRITE(3,8741)
8741 FORMAT(1H0,35НРЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАТРИЦЫ С)
IMIS=0
GO TO 8712
8750 IT(3)=IJK
JN=0
IJ=0
DO 8751 I=1,IJK
NNS(I)=NSS(I)
NJK=0
DO 8751 J=1,NC
IF(I,NE,NBS(J))GO TO 8754
IJ=IJ+1
JM=NMC(J)
MMM(IJ)=JM
R1=1000.
DO 8753 L1=1,JM
S=ABS(SCB(L1+NJK))
IF(R1,GT,S)R1=S
MM(L1+JN)=NKC(L1+NJK)
8753 CMM(L1+JN)=SCB(L1+NJK)
R1=1./R1
NG=JN+1
JN=JN+JM
R2=0.
DO 8761 L1=NG,JN
S=CMM(L1)
R2=R2+S*S
8761 CMM(L1)=S*R1
R2=1./SQRT(R2)/R1
I1=NG
I2=I1+11
8765 IF(I2,GT,JN)I2=JN
I1=I1+12
I2=I2+12
IF(I1,LE,JN)GO TO 8765
DO 8769 L1=NG,JN
8769 CMM(L1)=CMM(L1)*R2
8754 NJK=NJK+NMC(J)
8751 CONTINUE
IT(10)=NO
NRM(6)=-NRM(6)
ISP=NRM(6)
WRITE(8'ISP)IJK,NO,NNS,MMM,MMC,CMM
ISP=NRM(1)=1
WRITE(8'ISP) NRM
RETURN
10000 WRITE(3,10001)

```



```

L1=K1+M1
J1=I+1
DO 19 J=J1,NC
MJ=MC(J)
L2=L1+MJ-1
S=0,0
DO 14 K=K1,K2
DO 13 L=L1,L2
IF(KC(K)=KC(L)) 13,12,13
12 S=S+C(K)+C(L)
13 CONTINUE
14 CONTINUE
IF(ABS(S),LE,0,005) GO TO 19
WRITE(3,15) I,J,S
15 FORMAT(/5X,'МАТРИЦА С НЕ ОРТОГОНАЛЬНА: I=',I3,', J=',I3
*,
*, S=',F5,3)
STOP 16
19 L1=L1+MJ
20 K1=K1+M1
NRM(6)=-NRM(6)
ISP=NRM(6)
WRITE(8'ISP) NBL,NC,NS,MC,KC,C
ISP=NRM(1)-1
WRITE(8'ISP) NRM
RETURN
ENI»

```

```

SUBROUTINE FORMC
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/NS/NS(30)
COMMON/C/MC(160),KC(640),C(640)
COMMON/TS/MA(2306),IEL,EL(3,3,3),TE(3,3),NAME(3),B(517),
*SM(3,3),D(107),COORQ(160,3),OCT(133)
DIMENSION MC0(17,160),MC1(17,160),MC2(17,160),SM0(3,3),
*M1(8),M2(8),COORS(3),CM1(160,3),CM2(160,3),CSS(3)
N=IT(9)
DO 1 I=1,30
1 NS(I)=0
NS(1)=N
DO 2 J=1,N
MC0(1,J)=1
MC0(2,J)=J
MC0(3,J)=1
DO 2 I=4,17
MC0(I,J)=0
MC1(I,J)=0
2 MC2(I,J)=0
DO 3 I=1,3
DO 3 J=1,3
3 SM(I,J)=0
C ЦИКЛ ПО ЭЛЕМЕНТАМ СИММЕТРИИ
DO 4 IE=1,IEL
DO 5 I=1,3
DO 5 J=1,3
SM0(I,J)=SM(I,J)
5 SM(I,J)=EL(I,J,IE)-

```

```

C ЦИКЛ ПО БЛОКАМ СИММЕТРИИ
DO 6 I=1,N
6 MA(I)=1
DO 7 I=1,8
M1(I)=0
7 M2(I)=0
NO=0
DO 8 IR=1,8
N1=NS(IR)
IF(N1,EQ,0) GO TO 9
C ЦИКЛ ПО КООРДИНАТАМ БЛОКА
NA1=0
NA2=0
L1=NO+1
L2=NO+N1
DO 10 LJ=L1,L2
IF(MA(LJ),NE,1) GO TO 10
C НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ КООРДИНАТА LJ ЕДИНИЧНОЙ
DO 11 I=1,3
COORS(I)=0
DO 12 J=1,3
12 COORS(I)=COORS(I)+SM(I,J)*COORQ(LJ,J)
IF(ABS(COORS(I)-COORQ(LJ,I)),GT,0,01) GO TO 13
11 CONTINUE
NA1=NA1+1
DO 14 I=1,17
14 MC1(I,NA1)=MC0(I,LJ)
DO 15 I=1,3
15 CM1(NA1,I)=COORQ(LJ,I)
MA(LJ)=0
GO TO 10
C ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ И ПОИСК ЭКВИВАЛЕНТНЫХ КООРДИНАТ
13 K1=LJ+1
IF(K1,GT,L2) GO TO 24
DO 16 K=K1,L2
IF(MA(K),EQ,0) GO TO 16
DO 17 I=1,3
COORS(I)=0
DO 17 J=1,3
17 COORS(I)=COORS(I)+SM(I,J)*COORQ(K,J)
DO 18 I=1,3
IF(ABS(COORS(I)-COORQ(LJ,I)),GT,0,01) GO TO 19
18 CONTINUE
GO TO 20
19 DO 21 I=1,3
CSS(I)=0
DO 21 J=1,3
21 CSS(I)=CSS(I)+SM0(I,J)*COORS(J)
DO 22 I=1,3
IF(ABS(CSS(I)-COORQ(LJ,I)),GT,0,01) GO TO 16
22 CONTINUE
GO TO 23
16 CONTINUE
GO TO 24
C ИЗМЕНЕНИЕ ЗНАКА В K-й СТРОКЕ МАТРИЦЫ MCO
23 DO 25 I=1,3
CSS(I)=0
DO 25 J=1,3
25 CSS(I)=CSS(I)+SM0(I,J)*COORQ(K,J)

```

```

DO 26 I=1,3
26 COORQ(K,I)=CSS(I)
DO 27 I=3,17,2
27 MCO(I,K)=MCO(I,K)
C ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КООРДИНАТА НАШЛАСЬ
20 NA1=NA1+1
NA2=NA2+1
K1=MCO(1,LJ)
MC1(I,NA1)=2*K1
MC2(1,NA2)=2*K1
DO 28 I=1,K1
I1=2*I
I2=I1+K1*2
MC1(I1,NA1)=MCO(I1,LJ)
MC2(I1,NA2)=MCO(I1,LJ)
MC1(I1+1,NA1)=MCO(I1+1,LJ)
MC2(I1+1,NA2)=MCO(I1+1,LJ)
MC1(I2,NA1)=MCO(I1,K)
MC2(I2,NA2)=MCO(I1,K)
MC1(I2+1,NA1)=MCO(I1+1,K)
28 MC2(I2+1,NA2)=MCO(I1+1,K)
DO 29 I=1,3
CM1(NA1,I)=(COORQ(LJ,I)+COORQ(K,I))/2,0
29 CM2(NA2,I)=COORQ(LJ,I)
MA(LJ)=0
MA(K)=0
GO TO 10
C ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КООРДИНАТА НЕ НАШЛАСЬ
24 IF(IR,NE,1) GO TO 30
WRITE(3,31) LJ,IE,(MCO(I,LJ),I=2,17)
31 FORMAT(//5X,'КООРДИНАТА ',I3,' НЕ ИМЕЕТ ЭКВИВАЛЕНТНОГО
* ОТНОСИТЕЛЬНО ЭЛЕМЕНТА ',I3/5X,16I4)
STOP 16
30 NA2=NA2+1
DO 32 I=1,17
32 MC2(I,NA2)=MCO(I,LJ)
DO 33 I=1,3
33 CM2(NA2,I)=COORQ(LJ,I)
MA(LJ)=0
10 CONTINUE
C СБОРКА МАТРИЦЫ СИММЕТРИИ ПОСЛЕ ПРОСМОТРА БЛОКА
M1(IR)=NA1
M2(IR)=NA2
DO 34 J=L1,L2
IF(J=NO,LE,NA1) GO TO 35
I1=J-NO-NA1
DO 36 I=1,17
36 MCO(I,J)=MC2(I,I1)
DO 37 I=1,3
37 COORQ(J,I)=CM2(I1,I)
GO TO 34
35 I1=J-NO
DO 38 I=1,17
38 MCO(I,J)=MC1(I,I1)
DO 39 I=1,3
39 COORQ(J,I)=CM1(I1,I)
34 CONTINUE
8 NO=NO+N1
C ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТРОКИ NS ДЛЯ ДАННОГО ЭЛЕМЕНТА

```

```

9 K=1
DO 41 I=1,8
NS(K)=M1(I)
IF(NS(K).GT,0) K=K+1
NS(K)=M2(I)
IF(NS(K).GT,0) K=K+1
41 CONTINUE
4 CONTINUE
C ПЕРЕХОД С В COMMON/C/
K=1
DO 42 J=1,N
MC(J)=MCO(1,J)
I1=2*MC(J)
DO 42 I=2,I1,2
IF(K.GT,640) GO TO 48
KC(K)=MCO(I,J)
C(K)=1.0
IF(MCO(I+1,J),LT,0) C(K)=1.0
42 K=K+1
WRITE(3,47)
WRITE(3,46) (NS(I),I=1,8)
47 FORMAT(//5X,'МАТРИЦА C'//)
DO 45 J=1,N
K=MCO(1,J)*2+1
WRITE(3,46)J,(MCO(I,J),I=2,K)
46 FORMAT(//5X,17I5)
45 CONTINUE
RETURN
48 WRITE(3,49)
49 FORMAT(//5X,'МАТРИЦА С СЛИШКОМ ДЛИННАЯ')
STOP 16
END

SUBROUTINE FINDS
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/TS/COORA(52,3),A(1993),COORS(52,3),IMAX,IEL,EL(3,
*3,3),
*TE(3,3),NAME(3),NAT,B(528),R(52),EPS(52),COORQ(160,3),OC
*T(133)
NAT=IT(2)
IEL=0
DO 1 I=1,NAT
1 R(I)=COORA(I,1)**2+COORA(I,2)**2+COORA(I,3)**2
C ИЩЕМ ПЛОСКОСТИ СИММЕТРИИ (DO ТРЕХ)
IMAX=3
CALL SEEK
IF(IEL=1) 4,2,3
C ИЩЕМ ОСИ ВТОРОГО ПОРЯКА (DO ДВУХ)
4 IMAX=2
CALL SEEK
IF(IEL=1) 2,3,3
C ИЩЕМ ЦЕНТР СИММЕТРИИ
2 IMAX=1
CALL SEEK
3 IF(IEL,NE,0) GO TO 5
WRITE(3,6)
6 FORMAT(//5X,'ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ ВТОРОГО ПОРЯКА НЕ НАЙДЕ

```

```

*НЫ*)
STOP 16
5 WRITE(3,7)
7 FORMAT(/5X,'НАЙДЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ ВТОРОГО ПОРЯКА')
*!//)
DO 8 I=1,IEL
IF(NAME(I)=2) 9,10,11
9 WRITE(3,12) I
12 FORMAT(/5X,I1,3X,'ИНВЕРСИЯ')
GO TO 8
10 WRITE(3,13) I,(TE(I,J),J=1,3)
13 FORMAT(/5X,I1,3X,'ОСЬ',7X,3F7,3)
GO TO 8
11 WRITE(3,14) I,(TE(I,J),J=1,3)
14 FORMAT(/5X,I1,3X,'ПЛОСКОСТЬ ',3F7,3)
8 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SEEK
COMMON/TS/COORA(52,3),Q(1993),COORS(52,3),IMAX,IEL,EL(3,
*3,3),
*TE(3,3),NAME(3),NAT,B(516),SM(3,3),EP(3),R(52),EPS(52),
*COORQ(160,3),OCT(133)

```

```

W=1,0
IV=0
I3=0
IF(IMAX,EQ,1) GO TO 24
IF(IMAX,EQ,3) W=-1,0
NF=NAT-1

```

```

DO 1 K=1,NF
IQ=K

```

```

2 IQ=IQ+1
IF(ABS(R(K)-R(IQ)),GT,0,01) GO TO 3
IF(ABS(EPS(K)-EPS(IQ)),GT,0,01) GO TO 3
IF(IMAX,EQ,3) GO TO 4

```

C ПОСТРОЕНИЕ ПРОБНОГО ВЕКТОРА ЭЛЕМЕНТА СИММЕТРИИ

```

DO 5 I=1,3
5 EP(I)=COORA(K,I)*COORA(IQ,I)

```

```

6 A=0,0
DO 7 I=1,3
7 A=A+EP(I)**2
IF(A,LT,0,05) GO TO 4
A=1,0/SQRT(A)
DO 8 I=1,3

```

```

8 EP(I)=EP(I)*A
GO TO 9

```

```

4 DO 26 I=1,3
26 EP(I)=COORA(K,I)-COORA(IQ,I)
GO TO 6

```

C ПРОВЕРКА НА ОРТОГОНАЛЬНОСТЬ С ПРЕДЫДУЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

```

9 IF(IEL,EQ,0) GO TO 10
DO 11 I=1,IEL
A=0

```

```

DO 12 J=1,3
12 A=A+TE(I,J)*EP(J)
IF(ABS(A),GT,0,01) GO TO 33

```

```

11 CONTINUE
C ПОСТРОЕНИЕ МАТРИЦЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТА СИММЕТРИИ
10 DO 13 I=1,3
DO 13 J=1,3
SM(I,J)=EP(I)*EP(J)+2,0
IF(I,EQ,J) SM(I,J)=SM(I,J)-1,0
13 SM(I,J)=SM(I,J)*W
C ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ
DO 14 L=1,NAT
DO 14 J=1,3
COORS(L,J)=0
DO 14 I=1,3
14 COORS(L,J)=COORS(L,J)+SM(J,I)*COORA(L,I)
C ПОИСК ЭКВИВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ
DO 15 L=1,NAT
DO 16 J=1,NAT
DO 17 I=1,3
IF(ABS(COORA(L,I)-COORS(J,I)),GT,0,01) GO TO 16
17 CONTINUE
GO TO 15
16 CONTINUE
GO TO 33
15 CONTINUE
C ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ НАШЕЛСЯ
IV=IV+1
IEL=IEL+1
NAME(IEL)=IMAX
DO 18 J=1,3
TE(IEL,J)=EP(J)
DO 18 I=1,3
18 EL(I,J,IEL)=SM(I,J)
IF(IV,EQ,IMAX) RETURN
C ПРОВЕДЕН ЛИ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ ЧЕРЕЗ ТРИ ТОЧКИ
33 IF(I3,EQ,1) RETURN
3 IF(IQ,NE,NAT) GO TO 2
IF(K,LT,2) GO TO 1
IP=0
C НЕ ЛЕЖАТ ЛИ ДВА ПОСЛЕДНИХ АТОМА НА ОДНОЙ ПРЯМОЙ С 0,0,0
EP(1)=COORA(K-1,2)*COORA(K,3)-COORA(K-1,3)*COORA(K,2)
EP(2)=COORA(K-1,3)*COORA(K,1)-COORA(K-1,1)*COORA(K,3)
EP(3)=COORA(K-1,1)*COORA(K,2)-COORA(K-1,2)*COORA(K,1)
A=SQRT(EP(1)**2+EP(2)**2+EP(3)**2)
IF(A,LT,0,05) IP=1
IF(.NOT,(IMAX,EQ,3,AND,IP,EQ,0)) GO TO 20
C ПРИВОДИМ ПЛОСКОСТЬ ЧЕРЕЗ ТРИ ТОЧКИ
DO 21 I=1,3
21 EP(I)=EP(I)/A
GO TO 31
20 IF(.NOT,(IMAX,EQ,2,AND,IP,EQ,1)) GO TO 1
C ПРИВОДИМ ОСЬ ЧЕРЕЗ ДВА ПОСЛЕДНИХ АТОМА
A=0
DO 22 I=1,3
EP(I)=COORA(K,I)-COORA(K-1,I)
22 A=A+EP(I)**2
A=1,0/SQRT(A)
DO 23 I=1,3
23 EP(I)=EP(I)*A
C ОТМЕЧАЕМ, ЧТО ЭЛЕМЕНТ ПРОВЕДЕН ЧЕРЕЗ ТРИ ТОЧКИ
31 I3=1

```

```

GO TO 9
1 CONTINUE
RETURN
24 DO 25 I=1,3
25 EP(I)=.0
I3=1
GO TO 10
END

```

```

SUBROUTINE SIMT
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)
COMMON/SUS/ TS(6480)
COMMON/NS/NS(15),MS(15)
NBL=IT(3)
ISP=NRM(4)
CALL TSUS(1)
IF(IT(11),EQ,1) GO TO 20
NRM(7)=-NRM(7)
ISP=NRM(7)
M1=1
DO 1 J=1,NBL
NJ=NS(J)+(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ-1
WRITE(8,ISP)(TS(I),I=M1,M2)
1 M1=M1+NJ
ISP=NRM(1)-1
WRITE(8,ISP) NRM
20 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE TSUS(IP)
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/C/MC(160),KC(640),C(640)
COMMON/SUS/ TS(6480)
DIMENSION TP(12880)
INTEGER PO
NC=IT(10)
NBL=IT(3)
N=IT(9)
NI=N*(N+1)/2
READ(8,ISP)(TP(I),I=1,NI)
NSUM=NS(1)
N1=1
M1=1
K1=1
DO 9 I=1,NC
MI=MC(I)
K2=K1+MI-1
L1=K1
DO 7 J=I,NC
MJ=MC(J)
L2=L1+MJ-1
S=U,0

```

```

DO 5 K=K1,K2
DO 4 L=L1,L2
IF(KC(K)=KC(L)) 2,2,1
1 PO=KC(K)
K0=KC(L)
GO TO 3
2 K0=KC(K)
PO=KC(L)
3 M2=(K0-1)*N+PO-(K0-1)*K0/2
4 S=S+C(K)+C(L)+TP(M2)
5 CONTINUE
IF(NSUM-J) 10,6,6
6 TS(M1)=S
M1=M1+1
GO TO 7
10 IF(ABS(S),LE,0,005) GO TO 7
WRITE(3,11) IP,I,J,S
11 FORMAT(/5X,I2,1-Я СИММЕТРИЗАЦИЯ ДАЛА НЕБЛОЧНОСТЬ,
*I=',I3,' J=',I3,' S=',F5,3)
IT(11)=1
RETURN
7 L1=L1+MJ
IF(NSUM-I) 9,8,9
8 N1=N1+1
NSUM=NSUM+NS(N1)
9 K1=K1+MI
RETURN
END

```

C ПРОГРАММА FORMU
C

```

COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/NR/NAMB
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/C/MC(160),KC(640),C(640)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
505 KNR=ISP
READ(8,ISP) NRM
NRM(11)=-IABS(NRM(11))
WRITE(8,KNR) NRM
CALL OPSYS('LOAD', 'FORMUQ11')
CALL MATRU
IF(IT(3),EQ,1) GO TO 33
IF(IT(12),EQ,1) STOP
CALL OPSYS('LOAD', 'FORMUS11')
CALL SIMU
33 CONTINUE
WRITE(3,51) IT(1),NAMB
51 FORMAT(/5X,'СЧЕТ FRMU МОЛЕКУЛЫ',2X,I6,2X,'В ЗОНЕ',I6)
WRITE(3,52)(NRM(I),I=1,20)
52 FORMAT(/5X,'НОМЕРА ЗАПИСЕЙ',/10I8)
WRITE(8,KNR) NRM
STOP
END

```

```

SUBROUTINE MATRU
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50)
DIMENSION U(12880),D(104),NI(4),A(156),MB(160),
*KB(600),F(160,3),COORU(160,3)
LU(I,J)=(I-1)*N+J-(I-1)*I/2
ISP=NRM(1)
CALL MINUS
READ(8,ISP) IT
N=IT(9)
DO 222 I=1,4
222 NI(I)=IT(I+3)
ISP=NRM(3)
CALL MINUS
READ(8,ISP) D;(MB(I),I=1,N),KB
ISP=NRM(5)
CALL MINUS
READ(8,ISP) A,F,COORU
223 CONST=0.002
NU=N*(N+1)/2
DO 1 I=1,NU
1 U(I)=0.0
READ(1,50) IREG
50 FORMAT(I1)
IF(IREG,EQ,0) GOTO 260
ISP=NRM(10)
CALL MINUS
READ(8,ISP)(U(I),I=1,NU)
260 READ(1,2) NF,NG
2 FORMAT(2I4)
IF(NF,LE,0,AND,NG,LE,0) GO TO 14
IF(NF,LE,0) GO TO 3
C ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ И ПО ХАРАКТЕРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ
DO 4 LF=1,NF
READ(1,5) I,J,UIJ
5 FORMAT(2I3,F7,3)
IF(I,LE,0,OR,I,GT,N,OR,J,LE,0,OR,J,GT,N,OR,ABS(UIJ),GT,1
*00.0)
*GO TO 6
FIFJ=ABS(F(I,1)*F(J,1)+F(I,2)*F(J,2)+F(I,3)*F(J,3))
RIJ0=(COORU(I,1)-COORU(J,1))**2+(COORU(I,2)-COORU(J,2))**2
**2
**+(COORU(I,3)-COORU(J,3))**2
KA0=MB(I)+MB(J)
IF(I,NE,J) GO TO 7
DO 8 MI=1,N
IF(2*MB(MI),NE,KA0) GO TO 8
FIFJ=F(MI,1)**2+F(MI,2)**2+F(MI,3)**2
IF(ABS(FIFJ-FIFJ0),GT,CONST) GO TO 8
L=LU(MI,MI)
U(I)=UIJ
8 CONTINUE
GO TO 4
7 DO 9 MI=1,N
K1=MB(MI)
DO 9 MJ=MI,N
IF(MI,EQ,MJ) GO TO 9
K2=MB(MJ)

```

```

IF(K1+K2,NE,KA0) GO TO 9
FIFJ=ABS(F(MI,1)*F(MJ,1)+F(MI,2)*F(MJ,2)+F(MI,3)*F(MJ,3)
*)
IF(ABS(FIFJ-FIFJ0),GT,CONST) GO TO 9
RIJ=(COORU(MI,1)-COORU(MJ,1))**2+(COORU(MI,2)-COORU(MJ,2)
**2)
**+(COORU(MI,3)-COORU(MJ,3))**2
IF(ABS(RIJ-RIJ0),GT,CONST) GO TO 9
L=LU(MI,MJ)
U(I)=UIJ
9 CONTINUE
4 CONTINUE
C ВВОД ЭЛЕМЕНТОВ U В ГРУППОВОМ РЕЖИМЕ
3 IF(NG,LE,0) GO TO 10
DO 11 LG=1,NG
READ(1,12) I,J,K0
12 FORMAT(2I3,I5)
L=LU(I,J)
K1=L+K0-1
READ(1,13)(U(I),I=L,K1)
13 FORMAT(10F7,3)
11 CONTINUE
C ПРОВЕРКА МАТРИЦЫ U
10 DO 15 I=1,N
L=LU(I,I)
UIJ=U(L)
IF(UIJ,GT,0.0) GO TO 15
IT(12)=1
WRITE(3,16) I,UIJ
16 FORMAT(/5X,'ОШИБКА В МАТРИЦЕ U: I=',I3,' U(I,I)=',F7,3)
15 CONTINUE
IF(IT(12),EQ,1) GO TO 17
IF(NRM(10),LT,0) NRM(10)=NRM(10)
ISP=NRM(10)
WRITE(8,ISP)(U(I),I=1,NU)
GO TO 17
14 WRITE(3,18) NF,NG
18 FORMAT(/5X,'ОШИБКА: NF=',I5,' NG=',I5)
IT(12)=1
GO TO 17
6 WRITE(3,19) I,J,UIJ
19 FORMAT(/5X,'ОШИБКА: I=',I3,' J=',I3,' U(I,J)=',
*F8,3)
IT(12)=1
17 IF(IT(12),EQ,0) GO TO 20
IF(IREG,NE,0) GO TO 22
WRITE(3,21)
21 FORMAT(/5X,'МАТРИЦА U НЕ СФОРМИРОВАНА')
20 RETURN
22 WRITE(3,23) IT(1)
23 FORMAT(5X,'МАТРИЦА U МОЛЕКУЛЫ',I6,3X,' НЕ ИСПРАВЛЕНА' /
*5X,' НА ДИСКЕ ОСТАЛАСЬ ИСХОДНАЯ МАТРИЦА U')
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SIMU
COMMON/NR/ISP,NRM(25)

```

```

COMMON/IT/IT(50)
COMMON/SUS/ TS(6480)
COMMON/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/C/MC(160),KC(640),C(640)
ISP=NRM(6)
CALL MINUS
READ(8,ISP) IT(3),IT(10),NS,MC,KC,C
NBL=IT(3)
N=IT(9)
ISP=NRM(10)
CALL MINUS
CALL TSUS(2)
IF(IT(11),EQ,1) RETURN
IF(NRM(11),LT,0)NRM(11)=-NRM(11)
ISP=NRM(11)
M1=1
DO 2 J=1,NBL
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ-1
WRITE(8,ISP)(TS(I),I=M1,M2)
2 M1=M1+NJ
RETURN
END

```

C ПРОГРАММА DIAG1
C

```

COMMON/NR/ISP,NRM(25)
*,NUM
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/ITNS/NBL,N,NI,NJ,I,J,IFE,M1,M2,TAY(160),NC
COMMON/SUS/ TPS(6480)
COMMON/DISCR/ CONST
DIMENSION BD(100,100),BDR(10000)
EQUIVALENCE (BD(1,1),BDR(1))
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
READ(8,ISP)NRM
CALL MINUS
NRM(8)=-IABS(NRM(8))
NRM(9)=-IABS(NRM(9))
ISP=ISP-1
WRITE(8,ISP) NRM
CONST=0,005
READ(1,1,END=2) A
1 FORMAT(F8,5)
CONST=A
2 CONTINUE
READ(8,ISP) IT
NBL=IT(3)
N=IT(9)
NI=N+(N+1)/2
IF(NBL,EQ,1) GO TO 20
ISP=NRM(6)
CALL MINUS
READ(8,ISP) NBL,NC,NS
ISP=NRM(7)
CALL MINUS

```

```

M1=1
DO 10 J=1,NBL
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ-1
READ(8,ISP) (TPS(I),I=M1,M2)
10 M1=M1+NJ
GO TO 60
20 IF(N,LE,80) GO TO 30
WRITE(3,22) N
22 FORMAT(/,5X,'ПРИ ОТСУТСТВИИ СИММЕТРИИ
*УРАВНЕНИЕ ПОРЯКА',I3,' РЕШИТЬ НЕЛЬЗЯ')
STOP
30 ISP=NRM(4)
READ(8,ISP) (TPS(I),I=1,NI)
NS(1)=N
60 NRM(8)=-NRM(8)
ISP=NRM(8)
IFF=1
DO 70 I=1,160
TAY(I)=,0
M1=1
DO 1000 J=1,NBL
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ-1
IF(NJ,GT,1) GO TO 300
MS(J)=1
A=TPS(M1)
IF(A,GE,0,0) GO TO 80
IF(ABS(A),LT,0,005) GO TO 81
WRITE(3,710) J,A
710 FORMAT(5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ T',
* 'ОТРИЦАТЕЛЬНО В БЛОКЕ',I3,5X,F7,4)
STOP 16
81 A=ABS(A)
80 CONTINUE
TAY(IFE)=SQRT(A)
BDR(1)=TAY(IFE)
IFF=IFE+1
GO TO 700
300 NSI=NS(J)
MSI=NSI
CALL DT(BD,NSI,MSI)
IF(NS(J),EQ,MS(J)) GO TO 700
II=1
JJ=1
IQ=NS(J)=MS(J)
IM=MS(J)
DO 500 III=1,NSI
DO 400 JJJ=1,IM
BDR(II)=BDR(JJ)
II=II+1
400 JJ=JJ+1
DO 450 JJJ=1,IQ
450 JJ=JJ+1
500 CONTINUE
700 IQ=NS(J)*MS(J)
WRITE(8,ISP) (BDR(II),II=1,IQ)
1000 M1=M1+NJ
NRM(9)=-NRM(9)

```

```

ISP=NRM(9)
1200 NNK=0
DO 1300 J=1,NBL
1300 NNK=NNK+MS(J)
WRITE(8'ISP) NNK,MS,TAY
WRITE(3,3333) IT(1),NUM
3333 FORMAT(5X,'МОЛЕКУЛА',I6,3X,'В ЗОНЕ',I6)
WRITE(3,3334) (MS(I),I=1,NBL)
3334 FORMAT(5X,'ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ МАТРИЦЫ T'//
*5X,'СТРОКА MS : ',15I6//)
WRITE(3,3335) CONST,(NRM(I),I=1,20)
3335 FORMAT(5X,'НАШЛОСЬ СТОЛЬКО СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ МАТРИЦЫ T,
*БОЛЬШИХ',
*5X,F10,8/5X,'НОМЕРА ЗАПИСЕЙ'/(10I8))
ISP=NRM(1)=1
WRITE(8'ISP) NRM
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DT(BD,NSI,MSI)
DIMENSION BD(NSI,MSI),EIG(100)
COMMON/IT,IT(50)/NS,NS(15),MS(15)/SUS/TPS(6480)
COMMON/ITNS/NBL,N,NI,NJ,I,J,IFE,M1,M2,TAY(160),NC
COMMON/DISCR/CONST
JFE=IFE
KK=M1
MM=1
DO 20 II=1,NSI
DO 10 JJ=MM,NSI
BD(II,JJ)=TPS(KK)
BD(JJ,II)=TPS(KK)
10 KK=KK+1
20 MM=MM+1
DO 30 II=1,100
30 EIG(II)=0
CALL EIGEN(NSI,BD,EIG,IERR)
IF(IERR,EQ,0) GO TO 50
WRITE(3,40) J
40 FORMAT(5X,'ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО
* ИТЕРАЦИЯ ПРИ ДИАГ-НИ',I3,'-ГО БЛОКА МАТРИЦЫ T'//)
50 MM=NSI
DO 100 JJ=1,NSI
IF(ABS(EIG(JJ)),LT,CONST) MM=MM+1
100 CONTINUE
MS(J)=MM
JJ=1
DO 400 KK=1,NSI
IF(ABS(EIG(KK)),LT,CONST) GO TO 400
RAB=EIG(KK)
IF(RAB,GT,0,0) GO TO 700
WRITE(3,710) J,RAB
710 FORMAT(5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ T
*ОТРИЦАТЕЛЬНО В БЛОКЕ',I3,5X,F7,4)
STOP
700 RAB=SQRT(RAB)
TAY(IFE)=RAB
DO 300 IQ=1,NSI_

```

```

300 BD(JJ,IQ)=BD(KK,IQ)+RAB
JJ=JJ+1
IFF=IFE+1
400 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE EIGEN(N,X,H,IERR)
DIMENSION X(N,N),H(N)
DIMENSION T(170)
C X-ИСХОДНАЯ МАТРИЦА РАЗМЕРОМ N*N
C H-ИСХОДНОЕ МАССИВ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ
C СОБСТВЕННЫЕ ВЕКТОРА ПОЛУЧАЮТСЯ В МАССИВЕ X
IEWR=0
IF(N,NE,1) GO TO 5
H(1)=X(1,1)
IEWR=0
RETURN
5 H(1)=0,0
M=0
DO 1000 II=2,N
I=N+2-II
M=I-1
L=I-2
F=X(M,I)
G=0,0
IF(L,EQ,0) GO TO 15
DO 10 K=1,L
10 G=G+X(K,I)*X(K,I)
15 F=G+F+F
IF(G,GT,1E-15) GO TO 20
T(M+1)=F
E=0,0
GO TO 950
20 L=L+1
RO=SQRT(F)
IF(F,GF,0,0) G=-RO
IF(F,LT,0,0) G=RO
T(M+1)=G
E=I-F*G
X(M,I)=F-G
F=0,0
DO 100 J=1,L
X(1,J)=X(J,I)/E
G=0,0
DO 30 K=1,J
30 G=G+X(K,J)*X(K,I)
JJ=J+1
IF(JJ,GT,L) GO TO 50
DO 40 K=JJ,L
40 G=G+X(J,K)*X(K,I)
50 T(J)=G/E
F=I+G*X(I,J)
100 CONTINUE
D=I/(E+E)
DO 150 J=1,L
F=X(J,I)

```



```

G=T(J)-D+F
T(J)=G
DO 120 K=1,J
120 X(K,J)=X(K,J)-F*T(K)-G*X(K,I)
150 CONTINUE
950 H(I)=E
1000 CONTINUE
DO 2000 I=1,N
L=I-1
IF(H(I),EQ,0,0) GOTO 1100
IF(L,EQ,0) GOTO 1100
DO 1080 J=1,L
G=0,0
DO 1040 K=1,L
1040 G=G+X(K,I)+X(J,K)
DO 1060 K=1,L
1060 X(J,K)=X(J,K)-G*X(I,K)
1080 CONTINUE
1100 H(J)=X(I,I)
X(I,I)=1,0
IF(L,EQ,0) GOTO 2000
DO 1120 J=1,L
1110 X(J,I)=0,0
1120 X(I,J)=0,0
2000 CONTINUE
DO 3000 L=1,N
J=0
2010 NN=N-1
IF(L,GT,NN) GOTO 2055
M=L
DO 2050 IJK=L,NN
RO=ABS(T(M+1))
RO1=1E-6*(ABS(H(M))+ABS(H(M+1)))
IF(RO,LE,RO1) GOTO 2060
M=M+1
2050 CONTINUE
2055 M=N
2060 A=H(L)
IF(M,EQ,L) GOTO 2990
IF(J,LT,100) GOTO 2070
IEPR=1
RETURN
2070 J=J+1
G=(H(L+1)-A)/(2,0+T(L+1))
D=SQRT(1,0+G+G)
IF(G,LT,0,0) RO=G-D
IF(G,GE,0,0) RO=G+D
G=H(M)-A+T(L+1)/RO
E=1,0
C=1,0
A=H(M)
MM=M-1
IF(L,GT,MM) GOTO 2910
DO 2900 II=L,MM
I=MM+L-II
F=I*T(I+1)
B=I*T(I+1)
IF(ABS(F),LT,1E-15,AND,ABS(G)
*,L,1E-15) GOTO 2080

```

```

GO TO 2090
2080 T(I+2)=0,0
D=SQRT(2,)
E=0,0
C=1,0
GOTO 2300
2090 IF(ABS(F),GE,ABS(G)) GOTO 2100
C=F/G
D=SQRT(C+C+1,)
T(I+2)=G+D
E=C/D
C=1,0/D
GOTO 2300
2100 C=G/F
D=SQRT(C+C+1,)
T(I+2)=F+D
E=1,/D
C=C/D
2300 F=C+H(I)=E+B
G=C+B=E+A
D=H(I)+A
A=C+F+E+G
G=E+F+C+G
H(I+1)=D+A
DO 2500 K=1,N
F=X(I+1,K)
X(I+1,K)=E*X(I,K)+C+F
X(I,K)=C*X(I,K)-E+F
2500 CONTINUE
2900 CONTINUE
2910 H(L)=A
T(I+1)=G
T(M+1)=0,0
GOTO 2010
2990 CONTINUE
3000 CONTINUE
RETURN
END

C PROGRAMMA DIAG2
C
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
*,NUM
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/SUS/US(6480)
COMMON/ITNS/NBL,N,NNK,NI,NJ,I,J,IFE,M1,M2,NC,
*TAU(160),LAMB(160)
DIMENSION RAB(80),FORM(80,80),BD(80,80),
*FORMR(6400),BDR(6400),PMC(3,52),EPS(52),
*SIGMA(52),MB(160),KB(600),B(600,3),
1MC(160),KC(640),C(640)
EQUIVALENCE (FORM(1,1),FORMR(1)),
*(B)(1,1),BDR(1)),(FORMR(1),PMC(1,1)),
*(FORMR(160),EPS(1)),(FORMR(215),SIGMA(1)),
1(FORMR(270),MB(1)),(FORMR(440),KB(1)),
1(FORMR(1050),B(1,1)),(FORMR(3500),MC(1)),
1(FORMR(3700),KC(1)),(FORMR(5000),C(1))

```

```

REAL LAMB
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
READ(8'ISP)NRM
CALL MINUS
READ(8'ISP) IT
WRITE(3,1) IT(1),NUM
1 FORMAT(5X,'РАСЧЕТ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ',I6,3X,'В 30
+HE',I6)
NBI=IT(3)
NA=IT(2)
N=IT(9)
NI=N*(N+1)/2
IFF=1
DO 10 II=1,160
10 LAMB(II)=0,0
IF(NBL,EQ,1) GO TO 30
ISP=NRM(6)
CALL MINUS
READ(8'ISP) NBL,NC,NS,MC,KC,C
GO TO 50
30 NS(1)=N
50 ISP=NRM(9)
CALL MINUS
READ(8'ISP) NNK,MS,TAY
IF(NBL,EQ,1) GO TO 130
M1=1
ISP=NRM(11)
CALL MINUS
DO 100 J=1,NBL
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ-1
READ(8'ISP)(US(I),I=M1,M2)
100 M1=M1+NJ
GO TO 160
130 ISP=NRM(10)
CALL MINUS
READ(8'ISP)(US(I),I=1,NI)
160 NN=NRM(8)
NRM(12)=IABS(NRM(12))
NNU=NRM(12)
NRM(13)=IABS(NRM(13))
NNP=NRM(13)
M1=1
DO 1000 J=1,NBL
FIND(8'NN)
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ-1
LLT=NS(J)*MS(J)
READ(8'ISP)(BDR(II),II=1,LLT)
NN=ISP
IF(NS(J).GT.1) GO TO 300
A=US(M1)
A=A*BDR(1)*BDR(1)
IF(IABS(A),GE,0.0001) GO TO 322
A=ABS(A)
TAY(IFE)=1,0
322 CONTINUE
IF(A,GE,0,0) GO TO 320

```

```

WRITE(3,321) J,A
321 FORMAT(/5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ TU
*ОТРИЦАТЕЛЬНО В БЛОКЕ ',I3,5X,F7,4)
STOP 16
320 LAMB(IFE)=SQRT(A)+1000,0
E=HDR(1)
ISP=NNQ
WRITE(8'ISP) E
NNQ=ISP
E=F/(TAY(IFE)*TAY(IFE))
ISP=NNP
WRITE(8'ISP) E
NNP=ISP
WRITE(3,323) J,LAMB(IFE)
323 FORMAT(5X,'БЛОК ',I3/
*5X,'ЧАСТОТА',F9,2/2H )
IFF=IFE+1
GO TO 800
300 NSI=NS(J)
MSI=MS(J)
CALL DU(FORM,BD,NSI,MSI)
ISP=NNQ
DO 350 JJ=1,MSI
CALL FORMA(FORM,BD,RAB,NSI,MSI,JJ)
WRITE(8'ISP)(RAB(II),II=1,NSI)
350 CONTINUE
NNU=ISP
CALL PULSE(BD,NSI,MSI)
ISP=NNP
DO 400 JJ=1,MSI
CALL FORMA(FORM,BD,RAB,NSI,MSI,JJ)
WRITE(8'ISP)(RAB(II),II=1,NSI)
400 CONTINUE
NNP=ISP
800 M1=M1+NJ
1000 CONTINUE
NRM(14)=IABS(NRM(14))
IF(NBL,GT,1) GO TO 1500
NRM(15)=NRM(12)
NRM(16)=NRM(13)
ISP=NRM(14)
WRITE(8'ISP)(LAMB(II),II=1,NNK)
NRM(17)=IABS(NRM(17))
GO TO 5000
1500 ISP=NRM(6)
READ(8'ISP)NBL,NC,NS,MC,KC,C
ISP=NRM(14)
WRITE(8'ISP)(LAMB(II),II=1,NNK)
NRM(15)=IABS(NRM(15))
NRM(16)=IABS(NRM(16))
DO 3000 IK=1,2
IF(IK,EQ,2) GO TO 2010
NN=NRM(12)
NN1=NRM(15)
GO TO 2015
2010 NN=NRM(13)
NN1=NRM(16)
2015 IBL=1
DO 2800 I=1,NBL

```

```

NSI=NS(I)
MSI=MS(I)
DO 2700 J=1,MSI
FIND(8'NN)
3100 DO 3120 IQ=1,N
3120 BDR(IQ)=0,0
READ(8'ISP)(RAB(II),II=1,NSI)
NN=ISP
IFFC=1
ICC=1
3140 IF(IFEC,EQ,IBC) GO TO 3160
ICC=ICC+MC(IFEC)
IFFC=IFEC+1
GO TO 3140
3160 DO 3400 KK=1,NSI
ICC1=MC(IFEC)
DO 3180 IQ=1,ICC1
IRR=ICC+IQ-1
IR=KC(IRR)
BDR(IR)=BDR(IR)+RAB(KK)*C(IRR)
3180 CONTINUE
ICC=ICC+MC(IFEC)
IFFC=IFEC+1
3400 CONTINUE
ISP=NN1
WRITE(8'ISP)(BDR(II),II=1,N)
NN1=ISP
2700 CONTINUE
IBC=IBC+NSI
2800 CONTINUE
3000 CONTINUE
5000 ISP=NRM(3)
READ(8'ISP) EPS,SIGMA,(MB(K),K=1,N),KB,B
IFFC=1
ICC=1
DO 5050 I=1,N
ICC1=MB(IFEC)
DO 5030 J=1,ICC1
DO 5030 K=1,3
IR=ICC+J-1
IR1=KB(IR)
B(IR,K)=B(IR,K)*EPS(IR1)
5030 CONTINUE
ICC=ICC+MB(IFEC)
IFFC=IFEC+1
5050 CONTINUE
NN=NRM(16)
NRM(17)=IABS(NRM(17))
NN1=NRM(17)
DO 6000 I=1,NNK
ISP=NN
READ(8'ISP)(BDR(II),II=1,N)
NN=ISP
DO 5100 J=1,3
DO 5100 K=1,52
5100 PMC(J,K)=0,0
IFFC=1
ICC=1
FIND(8'NN1)

```

```

DO 5400 J=1,N
ICC1=MB(IFEC)
DO 5150 IQ=1,ICC1
DO 5150 K=1,3
IRR=ICC+IQ-1
IR=KB(IRR)
PMC(K,IR)=PMC(K,IR)+B(IRR,K)*BDR(J)
5150 CONTINUE
ICC=ICC+MB(IFEC)
IFFC=IFEC+1
5400 CONTINUE
WRITE(8'ISP)((PMC(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
NN1=ISP
6000 CONTINUE
ISP=NRM(1)=1
WRITE(8'ISP)NRM
WRITE(3,52) (NRM(I),I=1,20)
52 FORMAT(5X/5X,ИНОМЕРА ЗАПИСЕЙ/(10I8))
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DU(FORM,BD,NSI,MSI)
DIMENSION FORM(MSI,NSI),BD(MSI,NSI)
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/ITNS/NBL,N,NNK,NI,NJ,I,J,IFE,M1,M2,NC,
*TAY(160),LAMB(160)
COMMON/SUS/US(6480)
DIMENSION RAB(80),EIG(100)
REAL LAMB
LU(I,J)=(I-1)*NSI+J-(I-1)*I/2
JFE=IFE
KK=M1
DO 100 IJ=1,MSI
DO 90 IQ=1,NSI
DO 20 IK=1,NSI
IF(IQ,LE,IK) IL=LU(IQ,IK)
IF(IQ,GT,IK) IL=LU(IK,IQ)
IL=M1+IL-1
20 RAB(IK)=US(IL)
PO=0,0
DO 50 IK=1,NSI
50 PO=PO+BD(IJ,IK)*RAB(IK)
90 EIG(IQ)=PO
DO 95 IQ=1,NSI
95 FORM(IJ,IQ)=EIG(IQ)
100 CONTINUE
DO 200 IJ=1,MSI
DO 190 IQ=1,MSI
PO=0,0
DO 150 IK=1,NSI
150 PO=PO+BD(IQ,IK)*FORM(IJ,IK)
190 RAB(IQ)=PO
DO 195 IQ=1,MSI
195 FORM(IJ,IQ)=RAB(IQ)
200 CONTINUE
DO 230 IJ=1,100
230 EIG(IJ)=0,0

```

```

CALL EIGEN(MSI,FORM,EIG,IERR)
IF(IERR,EQ,0) GO TO 250
WRITE(3,240) J
240 FORMAT(5X,'ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО
*ИТЕРАЦИЙ ПРИ ДИАГОНАЛИЗАЦИИ ',I3,'-ГО БЛОКА
*МАТРИЦЫ U'//)
250 DO 260 IJ=1,MSI
AAMB=EIG(IJ)
IF(AABB,GE,0.0) GO TO 261
WRITE(3,262) J,AABB
262 FORMAT(/5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ TU
*ОТРИЦАТЕЛЬНО В БЛОКЕ ',I3,5X,F7.4)
STOP
261 BBAA=SQRT(AABB)*1000.0
EII(IJ)=BBAA
LAMB(JFF)=EIG(IJ)
260 JFF=JFE+1
IF(NBL,EQ,1) GO TO 280
WRITE(3,270) J
270 FORMAT(5X,'БЛОК ',I3//)
280 WRITE(3,290)
290 FORMAT(/5X,'ЧАСТОТЫ НОРМАЛЬНЫХ
* КОЛЕБАНИЙ (ОБР,СМ)')//)
WRITE(3,300)(IJ,EIG(IJ)),IJ=1,MSI)
300 FORMAT(5X,I3,F9.2,I9,F9.2,I9,F9.2,I9,
*F9.2,I9,F9.2)
WRITE(3,310)
310 FORMAT(//)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FORMA(FORM,BD,RAB,NSI,MSI,IQ)
DIMENSION FORM(MSI,NSI),BD(MSI,NSI),RAB(NSI)
DO 100 IJ=1,NSI
PO=0.0
DO 50 IK=1,MSI
50 PO=PO+BD(IK,IJ)*FORM(IQ,IK)
100 RAB(IJ)=PO
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PULSE(BD,NSI,MSI)
DIMENSION BD(MSI,NSI)
COMMON/IT/IT(50)/NS/NS(15),MS(15)
COMMON/ITNS/NBL,N,NNK,NI,NJ,I,J,IFE,M1,M2,NC,
*TAY(160),OCT(160)
DO 100 IJ=1,NSI
DO 50 IQ=1,MSI
IK=IFE+IQ-1
50 BD(IQ,IJ)=BD(IQ,IJ)/(TAY(IK)*TAY(IK))
100 CONTINUE
IFF=IFE+MSI
RETURN
END

```

```

C      ПРОГРАММА INTIR
C
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
*,NUM
COMMON/IT/IT(50),NA,N,NNK,NO
COMMON/RR/RMIU(52),MMIU(52),KMIU(600),
*RDMIU(600),RINT(160),DMDQ(3,160),FREQ(160),
*SIGMA(52),PMC(3,52),RO(3),FI(3),NUMBA(2,52),
*E(3,52),EM(3,160),RL(160),MB(160),KB(600),
*B(600,3),MS(15),NLQ(52),OCT(12567)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
READ(8'ISP)NRM
ISP=NRM(1)
CALL MINUS
READ(8'ISP) IT
CALL MATMIU
ISP=NRM(3)
READ(8'ISP)NLQ,SIGMA,(MB(I),I=1,N),KB,B
IFL=1
IFF=1
DO 50 K=1,N
IF(MB(K),GT,2) GO TO 45
NLQ(IFL)=K
NUMBA(1,IFL)=KB(IFE)
NUMBA(2,IFL)=KB(IFE+1)
DO 40 J=1,3
40 E(J,IFL)=B(IFE+1,J)
IFL=IFL+1
45 IFF=IFE+MB(K)
50 CONTINUE
DO 60 I=1,3
DO 60 J=1,160
DMUQ(I,J)=.0
60 EM(I,J)=.0
IFL=1
IFF=1
DO 200 I=1,NO
IF(MMIU(IFL),EQ,0) GO TO 170
IR=MMIU(IFL)
DO 150 J=1,IR
JR=KMIU(IFL+J-1)
DO 150 K=1,3
EM(K,JR)=EM(K,JR)+E(K,I)*
*RDMIU(IFL+J-1)
150 CONTINUE
IFF=IFE+MMIU(IFL)
170 IFL=IFL+1
200 CONTINUE
ISP=NRM(9)
CALL MINUS
READ(8'ISP)NNK,MS
ISP=NRM(14)
CALL MINUS
READ(8'ISP)(FREQ(I),I=1,NNK)
ISP=NRM(15)
DO 500 I=1,NNK

```

```

READ(8'ISP)(RL(II),II=1,N)
DO 250 K=1,3
RO(K)=.0
250 FI(K)=.0
DO 270 J=1,NQ
JK=NLO(J)
DO 270 K=1,3
FI(K)=FI(K)+RMIU(J)*SIGMA(J)*
*RL(JK)+E(K,J)
270 CONTINUE
DO 300 J=1,N
DO 300 K=1,3
RO(K)=RO(K)+EM(K,J)*RL(J)
300 CONTINUE
DO 320 K=1,3
320 DMIQ(K,I)=RO(K)-FI(K)
500 CONTINUE
ISP=NRM(17)
DO 700 I=1,NNK
READ(8'ISP)((PMC(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
DO 520 K=1,3
520 RO(K)=.0
DO 550 J=1,NQ
DO 550 K=1,3
IR=NUMBA(2,J)
JR=NUMBA(1,J)
RO(K)=RO(K)+RMIU(J)*SIGMA(J)*
*(PMC(K,IR)-PMC(K,JR))
550 CONTINUE
DO 580 K=1,3
580 DMIQ(K,I)=DMDO(K,I)+RO(K)
700 CONTINUE
WRITE(3,720)
720 FORMAT(5X,'МОЛЕКУЛА'///8X,'ЧАСТОТА',7X,
*'ИНТЕНСИВНОСТЬ',7X,'СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ'///)
DO 780 I=1,NNK
RINT(I)=DMDO(1,I)**2+DMDO(2,I)**2+
*DMIQ(3,I)**2
WRITE(3,740) I,FREQ(I),RINT(I),
*DMIQ(1,I),DMDO(2,I),DMDO(3,I)
740 FORMAT(5X,I3,F11,2,2X,4F14,6)
780 CONTINUE
NRM(19)=IABS(NRM(19))
ISP=NRM(19)
WRITE(8'ISP)NNK,RINT,DMDO,E,NUMBA,EM,NLO
ISP=NRM(1)-1
WRITE(8'ISP)NRM
WRITE(3,52) IT(1),NUM,(NRM(I),I=1,20)
52 FORMAT(5X/5X,'РАССЧИТАНЫ ИНТЕНСИВНОСТИ В ИКС МОЛЕКУЛЫ',I
*6,3X,
*'В ЗОНЕ',I6/5X,'НОМЕРА ЗАПИСЕЙ'/(10I8))
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MATMIU
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/IT/IT(50),NA,N,NNK,NQ

```

```

COMMON/RR/MIU(52),FIG(8320),DMIU(52,160),
*F(160,3),COORU(160,3),MR(160),KR(600)
DIMENSION MMIU(52),KMIU(600),RDMIU(600)
EQUIVLFNCE (FIG(1),MMIU(1)),(FIG(53),KMIU(1)),
*(FIG(653),RDMIU(1))
REAL MIU
NA=IT(2)
NQ=IT(4)
N=IT(9)
CONST=0,002
ISP=NRM(3)
READ(8'ISP)(FIG(I),I=1500,1603),(MR(I),I=1,N),KR
ISP=NRM(5)
READ(8'ISP)(FIG(I),I=1500,1655),F,COORU
DO 1 I=1,NQ
MIU(I)=0,0
DO 1 J=1,N
1 DMIU(I,J)=.0
READ(1,21) IND
21 FORMAT(I1)
IF(IND.NE.1) GO TO 22
ISP=NRM(18)
CALL MINUS
READ(8'ISP)MIU,MMIU,KMIU,RDMIU
L=1
DO 30 I=1,NQ
KO=MMIU(I)
IF(KO.EQ.0) GO TO 30
DO 31 MJ=1,KO
J=KMIU(L)
DMIU(I,J)=RDMIU(L)
31 L=L+1
30 CONTINUE
22 READ(1,3) NMIU
IF(NMIU.EQ.0) GO TO 23
DO 24 I=1,NMIU
READ(1,3)J,KO
IF(J.LE.NQ.AND,J.GE.1.AND,
*KO.LE.NQ-J+1) GO TO 25
WRITE(3,28)J,KO
28 FORMAT(/5X,'ОШИБКА: J=',I3,' KO=',I3)
GO TO 40
25 MJ=J+KO-1
24 READ(1,2)(MIU(L),L=J,MJ)
GO TO 26
23 IF(IND.EQ.1) GO TO 26
WRITE(3,27)
27 FORMAT(/5X,'ВНИМАНИЕ: ВСЕ ДИПОЛЬНЫЕ
*МОМЕНТЫ СВЯЗЕЙ НУЛЕВЫЕ'//)
26 CONTINUE
2 FORMAT(10F7,3)
READ(1,3) NF,NG
3 FORMAT(2I4)
IF(IND.EQ.1) GO TO 4
IF(.NOT.(NF.LE.0.AND,NG.LE.0))GO TO 4
WRITE(3,5)NF,NG
5 FORMAT(5X,'ОШИБКА: NF=',I3,' NG=',I3)
GO TO 40
4 IF(NF.LE.0)GO TO 6

```

```

C   ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ DMJDDQ ПО
C   ХАРАКТЕРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ
DO 7 LF=1,NF
READ(1,8)I,J,DMIJ
8  FORMAT(2I3,F7,3)
IF(I,GT,0,AND,I,LE,NQ,AND,J,GT,0,AND,J,LE,N
*,AND,ABS(DMIJ),LE,100,0) GO TO 16
WRITE(3,17)I,J,DMIJ
17  FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,3H J=,
*I3,6H DMIJ=,F7,2)
GO TO 40
16  CONTINUE
L=0
DO 100 MI=1,N
IF(MB(MI),NE,2) GO TO 100
L=L+1
IF(L,EQ,I) GO TO 101
100  CONTINUE
101  I=MI
FIU=F(I,1)**2+F(I,2)**2+F(I,3)**2
FIFJ0=ABS(F(I,1)*F(J,1)+F(I,2)*F(J,2)+
*F(I,3)*F(J,3))
RIJ0=(COORU(I,1)-COORU(J,1))**2+(COORU(I,2)-
*COORU(J,2))**2+(COORU(I,3)-COORU(J,3))**2
KJ0=MB(J)
L=0
DO 91 MI=1,N
IF(MB(MI),NE,2) GO TO 91
L=L+1
FI=F(MI,1)**2+F(MI,2)**2+F(MI,3)**2
IF(ABS(FI-FI0),GT,CONST) GO TO 91
DO 9 MJ=1,N
KJ=MB(MJ)
IF(KJ,NE,KJ0) GO TO 9
FIFJ=ABS(F(MI,1)*F(MJ,1)+F(MI,2)*F(MJ,2)+
*F(MI,3)*F(MJ,3))
IF(ABS(FIFJ0-FIFJ),GT,CONST) GO TO 9
RIJ=(COORU(MI,1)-COORU(MJ,1))**2+(COORU(MI,2)-
*COORU(MJ,2))**2+(COORU(MI,3)-COORU(MJ,3))**2
IF(ABS(RIJ0-RIJ),GT,CONST) GO TO 9
DMIU(L,MJ)=DMIJ
9  CONTINUE
91  CONTINUE
7  CONTINUE
C   ВВОД МАТРИЦЫ DMJDDQ В ГРУППОВОМ РЕЖИМЕ
6  IF(NG,LE,0) GO TO 10
DO 11 LG=1,NG
READ(1,12)I,J,K0
12  FORMAT(2I3,I4)
NQ=(NQ-I)*N+N-J+1
IF(K0,GE,1,AND,K0,LE,NQ,AND,I,LE,NQ,AND,J,LE,N)
*GO TO 14
WRITE(3,15)I,J,K0
15  FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,3H J=,I3,4H K0=,I3)
GO TO 40
14  READ(1,2)(FIG(L),L=1,K0)
L=1
DO 18 MI=I,NQ
DO 19 MJ=J,N

```

```

DMIU(MI,MJ)=FIG(L)
K0=K0+1
IF(K0,EQ,0) GO TO 11
19  L=L+1
18  J=1
11  CONTINUE
10  L=1
DO 300 I=1,NQ
MMIU(I)=0
DO 200 J=1,N
IF(DMIU(I,J),EQ,0,0) GO TO 200
MMIU(I)=1+MMIU(I)
KMIU(L)=J
RDMIU(L)=DMIU(I,J)
L=L+1
200  CONTINUE
300  CONTINUE
NRM(18)=IABS(NRM(18))
ISP=NRM(18)
WRITE(8,ISP)MIU,MMIU,KMIU,RDMIU
RETURN
40  IF(IND,EQ,1) GO TO 41
WRITE(3,42) IT(1)
42  FORMAT(5X/5X,'МАТРИЦЫ ЭОП МОЛЕКУЛЫ',I6,3X,'НЕ СФОРМИРОВА
*НЫ')
STOP 16
41  WRITE(3,43) IT(1)
43  FORMAT(5X/5X,'МАТРИЦЫ ЭОП МОЛЕКУЛЫ',I6,3X,'НЕ ИСПРАВЛЕН
*')
*5X,'НА ДИСКЕ ОСТАЛИСЬ ИСХОДНЫЕ МАТРИЦЫ')
STOP 16
END

```

C ПРОГРАММА INTRAMAN

```

C
COMMON/RR/ALF(3,52),MALF(52),KALF(600),
*DAIF(3,600),AXES(3,3,52),TENZ(6,160),
*FRFQ(160),SIGMA(52),PMC(3,52),NUMBA(2,52),
*EA(6,160),SLE(3,52),EDR(2,52),RL(160),
*NLQ(52),MS(15),RRR(3,160),DR(3,52),OCT(5677)
COMMON/IT/IT(50),NA,N,NNK,NQ,K1,K2,
*K3,K4,K5,K6,NSB,RO
COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
505  ISP=ISP
READ(8,ISP)NRM
ISP=NRM(1)
READ(8,ISP)IT
NA=IT(2)
N=IT(9)
NQ=IT(4)
CALL GLOSI
CALL MALFA
2  ISP=NRM(9)
READ(8,ISP)NNK,MS
ISP=NRM(14)

```

```

READ(8'ISP)(FREQ(II),II=1,NNK)
ISP=NRM(19)
READ(8'ISP)NNK,RL,(OCT(II),II=1,480),
*SLF,NUMBA,RRR,NLQ
DO 10 I=1,160
DO 10 J=1,6
TENZ(J,I)=0.0
10 EA(J,I)=0.0
DO 20 I=1,3
K1=I
K2=I
K3=I
CALL MULT1
20 CONTINUE
K1=4
K2=1
K3=2
CALL MULT1
K1=5
K3=3
CALL MULT1
K1=6
K2=2
CALL MULT1
ISP=NRM(15)
DO 1000 I=1,NNK
READ(8'ISP)(RL(II),II=1,N)
DO 40 J=1,6
DO 40 II=1,N
40 TENZ(J,I)=TENZ(J,I)+EA(J,II)*RL(II)
DO 60 IR=1,NQ
II=NLQ(IR)
DO 60 JR=1,3
SLF(JR,IR)=SIGMA(IR)*RL(II)*AXES(JR,1,IR)
60 CONTINUE
NSH=1
DO 80 J=1,3
K1=J
K2=J
K3=J
CALL MULT2
80 TENZ(J,I)=TENZ(J,I)+RO+RO
K1=2
K2=1
K3=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=RO+TENZ(4,I)
K1=3
CALL MULT2
TENZ(5,I)=RO+TENZ(5,I)
K2=2
K3=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=RO+TENZ(6,I)
K1=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=RO+TENZ(4,I)
K2=3
K3=3

```

```

CALL MULT2
TENZ(5,I)=RO+TENZ(5,I)
K1=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=RO+TENZ(6,I)
1000 CONTINUE
ISP=NRM(17)
DO 3000 I=1,NNK
READ(8'ISP)((PMC(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
DO 2020 J=1,NQ
IR=NUMBA(2,J)
JR=NUMBA(1,J)
DO 2020 K=1,3
2020 DR(K,J)=PMC(K,IR)-PMC(K,JR)
DO 2040 J=1,NQ
DO 2040 K=1,2
2040 EDK(K,J)=0.0
DO 2060 J=1,NQ
DO 2060 K=1,2
DO 2060 IR=1,3
2060 EDK(K,J)=EDR(K,J)+AXES(IR,K+1,J)*DR(IR,J)
NSH=2
DO 2080 J=1,3
K1=J
K2=J
K3=J
CALL MULT2
2080 TENZ(J,I)=RO+RO+TENZ(J,I)
K1=2
K2=2
K3=1
K4=1
K5=1
K6=1
NSH=3
DO 2100 J=1,3
CALL MULT2
TENZ(J,I)=TENZ(J,I)-RO-RO
K3=K3+1
2100 K5=K5+1
K1=3
K2=3
K3=1
K4=1
K5=1
K6=2
DO 2120 J=1,3
CALL MULT2
TENZ(J,I)=TENZ(J,I)-RO-RO
K3=K3+1
2120 K5=K5+1
NSB=2
K1=2
K2=1
K3=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=RO+TENZ(4,I)
K1=3
CALL MULT2

```

```

TENZ(5,I)=RO+TENZ(5,I)
K2=2
K3=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=TENZ(6,I)+RO
K1=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=RO+TENZ(4,I)
K2=3
K3=3
CALL MULT2
TENZ(5,I)=RO+TENZ(5,I)
K1=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=RO+TENZ(6,I)
NSH=3
K1=2
K2=2
K3=2
K4=1
K5=1
K6=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=TENZ(4,I)-RO
K3=3
CALL MULT2
TENZ(5,I)=TENZ(5,I)-RO
K5=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=TENZ(6,I)-RO
K1=2
K2=2
K5=2
K3=1
K4=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=TENZ(4,I)-RO
K5=3
CALL MULT2
TENZ(5,I)=TENZ(5,I)-RO
K3=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=TENZ(6,I)-RO
K1=3
K2=3
K3=2
K6=2
K4=1
K5=1
CALL MULT2
TENZ(4,I)=TENZ(4,I)-RO
K3=3
CALL MULT2
TENZ(5,I)=TENZ(5,I)-RO
K5=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=TENZ(6,I)-RO
K3=1
K4=1

```

```

CALL MULT2
TENZ(4,I)=TENZ(4,I)-RO
K5=3
CALL MULT2
TENZ(5,I)=TENZ(5,I)-RO
K3=2
CALL MULT2
TENZ(6,I)=TENZ(6,I)-RO
3000 CONTINUE
WRITE(3,3020)
3020 FORMAT(43X,'ЕСТЕСТВЕННЫЙ СВЕТ',
+19X,'ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СВЕТ'//5X,'ЧАСТОТА',
+6X,4HB**2,8X,4HG**2,8X,4HI 11,8X,4HI -1,
+8X,2HPO,10X,4HI 11,8X,4HI =1,8X2HPO//)
3040 DO 4000 I=1,NNK
BKH=TENZ(1,I)**2+TENZ(2,I)**2+TENZ(3,I)**2
GKB=BKB+2,0*TENZ(4,I)**2+2,0*TENZ(5,I)**2
+2,0*TENZ(6,I)**2
BKH=(TENZ(1,I)+TENZ(2,I)+TENZ(3,I))**2
GKB=0,5*(3,0+GKB-BKB)
IF(GKB, EQ, 0, 0, AND, BKB, EQ, 0, 0) GO TO 3060
RO=6,0+GKB/(5,0+BKB+7,0+GKB)
FI=3,0+GKB/(5,0+BKB+4,0+GKB)
GO TO 3080
3060 RO=0,0
FI=0,0
3080 RO1=6,0+GKB
RO2=5,0+BKB+7,0+GKB
RO4=3,0+GKB
RO5=5,0+BKB+4,0+GKB
WRITE(3,3100)FREQ(I),BKB,GKB,RO1,
+RO2,RO,RO4,RO5,FI
3100 FORMAT(F13,2,8F12,4)
4000 CONTINUE
NRM(20)=IABS(NRM(20))
ISP=NRM(20)
WRITE(8'ISP)ALF,MALF,KALF,DALF,
+AXFS
NRM(21)=IABS(NRM(21))
ISP=NRM(21)
WRITE(8'ISP)TENZ
WRITE(8'ISK)NRM
STOP
END

```

```

SUBROUTINE MULT1
COMMON/IT/IT(50),NA,N,NNK,NQ,K1,K2,K3,A(5)
COMMON/RR/ALF(3,52),MALF(52),KALF(600),
+DALF(3,600),AXES(3,3,52),TENZ(6,160),
+FREQ(160),SIGMA(52),PMC(3,52),NUMBA(2,52),
+EA(6,160),OCT(6800)
IFF=1
DO 300 I=1,NQ
KOI=MALF(I)
IF(KOL, EQ, 0) GO TO 210
DO 200 J=1,KOL
IR=KALF(IFE+J=1)

```



```

DO 190 K=1,3
FA(K1,IR)=EA(K1,IR)+AXES(K2,K,I)*
*AXFS(K3,K,I)*DALF(K,IFE+J-1)
190 CONTINUE
200 CONTINUE
210 IFF=IFE+MALF(I)
300 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MULT2
COMMON/IT/IT(50),NA,N,NNK,NO,K1,K2,
*K3,K4,K5,K6,NSB,RO
COMMON/RR/ALF(3,52),MALF(52),KALF(600),
*DAIF(3,600),AXES(3,3,52),TENZ(6,160),
*FR+Q(160),SIGMA(52),PMC(3,52),NUMBA(2,52),
*EA(6,160),SLE(3,52),EDR(2,52),RL(160),
*NLU(52),MS(15),RRR(3,160),DR(3,52),OCT(5677)
IF(NSB,EO,2)GO TO 4000
IF(NSB,EO,3)GO TO 6000
2000 RO=0,0
DO 2100 K=1,NO
RO=RO+ALF(1,K)*AXES(K1,1,K)*SLE(K3,K)
2100 CONTINUE
RETURN
4000 RO=0,0
DO 4100 K=1,NO
RO=RO+ALF(1,K)*AXES(K1,1,K)*
*SIGMA(K)*DR(K2,K)
4100 CONTINUE
RETURN
6000 RO=0,0
DO 6100 K=1,NO
RO=RO+ALF(K1,K)*AXES(K3,K2,K)*
*AXFS(K5,K4,K)*SIGMA(K)*EDR(K6,K)
6100 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MALFA
COMMON/IT/IT(50),NA,N,NNK,
*NG,AA(8)
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/RR/ALF(3,52),MALF(52),KALF(600),
*DAIF(3,600),AXES(3,3,52),TENZ(6,160),
*FR+Q(160),SIGMA(52),F(160,3),COORU(160,3),
*MB(160),KB(600),IND(1500),FIG(2400),
*RAH(2400)
CONST=0,002
ISP=NRM(3)
READ(8,ISP)(RAB(I),I=1,52),SIGMA,
*(MH(I),I=1,N),KB
ISP=NRM(5)
READ(8,ISP)(RAB(I),I=1,156),F,COORU
DO 5 I=1,1500

```

```

5 INI(I)=0
IJ=1
IJK=1
DO 10 I=1,2400
FIG(I)=0,0
10 RAH(I)=0,0
READ(1,20)((ALF(I,J),I=1,3),J=1,NQ)
20 FORMAT(3F7,3)
READ(1,30)NF,NG
30 FORMAT(2I4)
IF(.NOT.(NF,LE,0,AND,NG,LE,0))GO TO 50
WRITE(3,40)NF,NG
40 FORMAT(5X,'ОШИБКА: NF=',I3,4H NG=',I3)
STOP
50 IF(NF,LE,0)GO TO 6000
C
C ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ ДАЛЬФАДО ПО
C ХАРАКТЕРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ
C
DO 700 LF=1,NF
READ(1,80)I,J,DA1,DA2,DA3
80 FORMAT(2I3,3F7,3)
IF(I,GT,0,AND,I,LE,NO,AND,J,GT,0,AND,J,LE,N,
*AND,ABS(DA1),LE,100,0,AND,ABS(DA2),LE,100,0
*,AND,ABS(DA3),LE,100,0)GO TO 16
WRITE(3,17)I,J,DA1,DA2,DA3
17 FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,3H J=',I3,
*5H DA1=',F7,3,5H DA2=',F7,3,5H DA3=',F7,3)
STOP
16 L=0
DO 102 MI=1,N
IF(MB(MI),NE,2)GO TO 102
L=L+1
IF(L,EQ,I)GO TO 101
102 CONTINUE
101 I=MI
FIG=F(I,1)**2+F(I,2)**2+F(I,3)**2
FIFJO=ABS(F(I,1)*F(J,1)+F(I,2)*F(J,2)+
*F(I,3)*F(J,3))
RIJO=(COORU(I,1)-COORU(J,1))**2+(COORU(I,2)-
*COORU(J,2))**2+(COORU(I,3)-COORU(J,3))**2
KJO=MB(J)
L=L+1
DO 91 MI=1,N
IF(MB(MI),NE,2)GO TO 91
L=L+1
FI=F(MI,1)**2+F(MI,2)**2+F(MI,3)**2
IF(ABS(FI-FIG),GT,CONST)GO TO 91
DO 90 MJ=1,N
KJ=MB(MJ)
IF(KJ,NE,KJO)GO TO 90
FIFJ=ABS(F(MI,1)*F(MJ,1)+F(MI,2)*F(MJ,2)+
*F(MI,3)*F(MJ,3))
IF(ABS(FIFJO-FIFJ),GT,CONST)GO TO 90
RIJ=(COORU(MI,1)-COORU(MJ,1))**2+
*(COORU(MI,2)-COORU(MJ,2))**2+
*(COORU(MI,3)-COORU(MJ,3))**2
IF(ABS(RIJO-RIJ),GT,CONST)GO TO 90
INI(IJ)=L

```

```

      INJ(IJ+1)=MJ
      IJ=2+IJ
      RAB(IJR)=DA1
      RAB(IJR+1)=DA2
      RAB(IJR+2)=DA3
      IJK=3+IJR
    90 CONTINUE
    91 CONTINUE
    700 CONTINUE
C
C   ВВОД МАТРИЦЫ ДАЛЬФАДО В ГРУППОВОМ РЕЖИМЕ
C
6000 IF(NG,LE,0)GO TO 100
      NQN=NQ*N
      DO 110 LG=1,NG
      READ(1,120)I,J,KO
    120 FORMAT(2I3,I4)
      IF(KO,GE,1,AND,KO,LE,NQN,AND,I,LE,NQ,
      *AND,J,LE,N)GO TO 140
      WRITE(3,150)I,J,KO
    150 FORMAT(5X,'ОШИБКА: I=',I3,3H J=',I3,
      *4H KO=',I3)
      STOP
    140 MI=I
      MJ=J
      DO 190 L=1,KO
      READ(1,180)DA1,DA2,DA3
    180 FORMAT(3F7,3)
      IND(IJ)=MI
      IND(IJ+1)=MJ
      IJ=2+IJ
      RAB(IJR)=DA1
      RAB(IJR+1)=DA2
      RAB(IJR+2)=DA3
      IJK=3+IJR
      IF(MJ,EQ,N)GO TO 183
      MJ=1+MJ
      GO TO 186
    183 MJ=1
      MI=1+MI
    186 CONTINUE
    190 CONTINUE
    110 CONTINUE
    100 L=1
      DO 3000 I=1,NQ
      MALF(I)=0
      IJ=1
      IJK=1
    2100 IF(IND(IJ),EQ,0)GO TO 3000
      IF(IND(IJ),NE,I)GO TO 2200
      MALF(I)=1+MALF(I)
      KALF(L)=IND(IJ+1)
      DALF(1,L)=RAB(IJR)
      DALF(2,L)=RAB(IJR+1)
      DALF(3,L)=RAB(IJR+2)
      L=1+L
    2200 IJ=2+IJ
      IJK=3+IJR
      GO TO 2100

```

```

3000 CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

C   ПРОЦЕДУРА GLOSI АНАЛОГИЧНА ПРОЦЕДУРЕ EANDN
C
C   ПРОГРАММА OUTVIBR
C
      DIMENSION IPRINT(15),IT(50),NS(15),MS(15),
      1IH*AD(20),FREQ(160),TAY(160),RAB(160),
      2IRAB(160),TU(12880),E(103,3),EPS(52),
      3SIGMA(52),MB(160),KB(600),B(600,3),
      4COORA(52,3),F(160,3),COORU(160,3),MC(160),
      5KC(640),C(640),SHIFT(3,52),RMIU(52),
      6MMIU(52),KMIU(600),RDMIU(600),ALPHA(3,52),
      7MAIPH(52),KALPH(600),DALPH(3,600),
      8AXFS(3,3,52),OCT(1116),IOCT(160)
      COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAMB
C
      EQUIVALENCE (FREQ(1),TAY(1)),
      1(TU(1),E(1,1),EPS(1),COORA(1,1),MC(1),
      2SHIFT(1,1),RMIU(1),ALPHA(1,1)),
      3(TU(1000),SIGMA(1),F(1,1),KC(1),MMIU(1),
      4MAIPH(1)),(TU(2000),MB(1),COORU(1,1),C(1)),
      5KMIU(1),KALPH(1)),(TU(3000),KB(1),
      6RDMIU(1),AXES(1,1,1)),(TU(6000),OCT(1)),
      7(TU(4000),B(1,1),DALPH(1,1))
      DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
C
      LU(I,J,N)=(I-1)*N+J-(I-1)*I/2
C   ВВОД ИСХОДНЫХ ДАННЫХ И ПЕЧАТЬ ЗАГОЛОВКА
      READ(1,10) IHEAD
    10 FORMAT(20A4)
      CALL ADRES
    505 KNR=ISP
      READ(8,ISP) NRM
      READ(1,30) IPRINT
    30 FORMAT(I1)
      IF(IPRINT(11),NE,0,OR,IPRINT(12),NE,0)
      *READ(1,40)RLEV
    40 FORMAT(F5,2)
      WRITE(3,50)IHEAD
    50 FORMAT(//5X,20A4//)
C   СЧИТЫВАНИЕ IT
      ISP=NRM(1)
      CALL MINUS
      READ(8,ISP)IT
      NA=IT(2)
      NBS=IT(3)
      NQ=IT(4)
      N=IT(9)
      IF(IPRINT(11),EQ,0) GO TO 100
C   ПЕЧАТЬ IT
      WRITE(3,70)IT(1),NA,NBS,NQ,IT(5),IT(6),
      *IT(7),N
    70 FORMAT(//5X,'ИНФОРМАЦИОННАЯ ТАБЛИЦА',
      1' МОЛЕКУЛЫ'//5X,'НОМЕР МОЛЕКУЛЫ =',I5,5X,

```

```

2 ЧИСЛО АТОМОВ = , I3, 5X, ЧИСЛО БЛОКОВ',
3 СИММЕТРИИ = , I3/5X, ЧИСЛО ЕСТЕСТВЕННЫХ',
4 КООРДИНАТ КАЖДОГО ТИПА : NQ = , I3, 5X,
53HNA = , I3, 5X, 3HNG = , I3, 5X, 4HNI = , I3/
65X, ОБЩЕЕ ЧИСЛО ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ = , I3)
100 IF (IPRINT(2), EQ, 0) GO TO 200
C ПЕЧАТЬ МАТР. E
ISP=NRM(2)
READ(8'ISP)E
WRITE(3,120)
120 FORMAT(5X, 'ПРОЕКЦИИ ЕДИНИЧНЫХ',
* НАПРАВЛЯЮЩИХ ВЕКТОРОВ СВЯЗЕЙ'//)
DO 170 I=1,100
IF(E(I,1)**2+E(I,2)**2+
+E(I,3)**2)170,170,150
150 WRITE(3,160)I,E(I,1),E(I,2),E(I,3)
160 FORMAT(5X,I3,3(5X,F11,7))
170 CONTINUE
WRITE(3,180)
180 FORMAT(////)
200 ISP=NRM(3)
READ(8'ISP)EPS,SIGMA,(MB(I),I=1,N),KB,B
DO 212 I=1,160
IOCT(I)=0
DO 215 I=1,N
IF(MB(I),EQ,2) IOCT(I)=1
215 CONTINUE
IF(IPRINT(3),EQ,0) GO TO 300
C ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ B
DO 220 I=1,NA
220 EPS(I)=1,088/EPS(I)
DO 230 I=1,NQ
230 SIGMA(I)=1,09/SIGMA(I)
WRITE(3,240)(EPS(I),I=1,NA)
240 FORMAT(5X, 'МАССЫ АТОМОВ'/(3X,9F12,5))
WRITE(3,270)
WRITE(3,250)(SIGMA(I),I=1,NQ)
250 FORMAT(15X, 'ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ'/(3X,9F12,5))
WRITE(3,270)
IF(IPRINT(3),NE,2) GO TO 300
WRITE(3,253)
253 FORMAT(15X, 'МАТРИЦА B'//)
I1=1
DO 290 I=1,N
I2=I1+MB(I)-1
WRITE(3,255)I,(KB(K),K=I1,I2)
255 FORMAT(5X,I3,7X,6(6X,I3,6X))
DO 265 J=1,3
WRITE(3,260)(B(K,J),K=I1,I2)
260 FORMAT(15X,6(2X,F10,5,3X))
265 CONTINUE
WRITE(3,267)
267 FORMAT(/)
270 FORMAT(//)
290 I1=I1+MB(I)
WRITE(3,180)
300 IF(IPRINT(4),EQ,0)GO TO 400
C ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ T
NT=N*(N+1)/2

```

```

ISP=NRM(4)
READ(8'ISP)(TU(I),I=1,NT)
NS1=N
IBACK=1
WRITE(3,320)
320 FORMAT(15X, 'МАТРИЦА T'//)
GO TO 6000
400 IF(IPRINT(5),EQ,0)GO TO 500
C ПЕЧАТЬ КООРДИНАТ АТОМОВ
ISP=NRM(5)
CALL MINUS
READ(8'ISP)COORA,F,COORU
WRITE(3,420)
420 FORMAT(5X, 'КООРДИНАТЫ АТОМОВ'//)
WRITE(3,430)(I,(COORA(I,J),J=1,3),I=1,NA)
430 FORMAT(5X,I3,3X,F8,4,3X,F8,4,3X,F8,4)
IF(IPRINT(5),NE,2) GO TO 500
WRITE(3,440)
440 FORMAT(//5X, 'F COORU'//)
WRITE(3,450)(I,(F(I,J),J=1,3),
+(COORU(I,J),J=1,3),I=1,N)
450 FORMAT(5X,I3,3F12,4,3X,3F12,4)
WRITE(3,180)
500 IF(NBS,EQ,1)GO TO 700
ISP=NRM(6)
CALL MINUS
READ(8'ISP)NBS,NC,NS,MC,KC,C
IF(IPRINT(6),EQ,0) GO TO 600
C ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ C
WRITE(3,520)(NS(I),I=1,NBS)
520 FORMAT(5X, 'ПОРЯКИ БЛОКОВ СИММЕТРИИ'//
+5X,15I6)
WRITE(3,525)
525 FORMAT(//5X, 'МАТРИЦА C'//)
I1=1
DO 580 I=1,NC
I2=I1+MC(I)-1
WRITE(3,540)I,(KC(K),C(K),K=I1,I2)
540 FORMAT(5X, 'СТРОКА ', I3, 5X, I3, 2X, F8, 5, 4X,
+I3, 2X, F8, 5, 4X, I3, 2X, F8, 5, 4X, I3, 2X, F8, 5, 4X,
+I3, F10, 5/(20X, I3, F10, 5, I7, F10, 5, 4X,
+I3, 2X, F8, 5, 4X, I3, 2X, F8, 5, 4X, I3, 2X, F8, 5, 4X))
580 I1=I1+MC(I)
WRITE(3,180)
600 IF(IPRINT(7),EQ,0)GO TO 700
C ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ TS
ISP=NRM(7)
CALL MINUS
WRITE(3,620)
620 FORMAT(15X, 'МАТРИЦА TS'//)
DO 670 J=1,NBS
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
NSI=NS(J)
READ(8'ISP)(TU(I),I=1,NJ)
WRITE(3,630)J
WRITE(3,267)
630 FORMAT(5X, 'БЛОК ', I3)
IBACK=2
GO TO 6000

```

```

670 CONTINUE
WRITE(3,180)
700 ISP=NRM(9)
IF(IPRINT(8),EQ,0,AND,IPRINT(11),EQ,0,AND,
*IPRINT(12),EQ,0,AND,IPRINT(13),EQ,0) GO TO 800
CALL MINUS
READ(8'ISP)NKK,MS,TAY
IF(NBS,EQ,1)NS(1)=N
IF(IPRINT(8),EQ,0) GO TO 800
C ПЕЧАТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИАГНОСТИКИ Т
ISP=NRM(8)
WRITE(3,730)(MS(I),I=1,NBS)
730 FORMAT(/5X,'РЕЗУЛЬТАТЫ ДИАГНОСТИКИ Т',
*' МАТРИЦЫ Т'//5X,10СТРОКА MS,5X,15I6//)
IFOL=1
DO 790 J=1,NBS
NJ=NS(J)
MJ=MS(J)
NSI=NJ*MJ
READ(8'ISP)(TU(I),I=1,NSI)
WRITE(3,740)J
740 FORMAT(/5X,'БЛОК ',I3//)
WRITE(3,750)(TAY(IFOL*K-1),K=1,MJ)
750 FORMAT(/5X,'СОБСТВЕННЫЕ ЧИСЛА'//
*/(1X,10F12,4))
WRITE(3,270)
DO 780 I=1,MJ
WRITE(3,760)I,TAY(IFOL+I-1)
760 FORMAT(/5X,'СОБСТВЕННЫЙ ВЕКТОР ',I3,5X,
*' СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО',F12,4//)
WRITE(3,770)(K,TU(I+K*MJ-MJ),K=1,NJ)
770 FORMAT(5X,I4,F11,4,I10,F11,4,I10,F11,4,
*I10,2X,F9,4,I10,2X,F9,4)
780 WRITE(3,267)
WRITE(3,270)
790 IFOL=MJ+IFOL
WRITE(3,180)
800 IF(IPRINT(9),EQ,0) GO TO 900
C ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ U
NT=N*(N+1)/2
ISP=NRM(10)
CALL MINUS
READ(8'ISP)(TU(I),I=1,NT)
NSI=N
IBACK=3
WRITE(3,820)
820 FORMAT(/5X,'МАТРИЦА U'//)
GO TO 6000
900 IF(IPRINT(10),EQ,0,OR,NBS,EQ,1)GO TO 1000
C ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ US
ISP=NRM(11)
CALL MINUS
WRITE(3,920)
920 FORMAT(/5X,'МАТРИЦА US'//)
DO 970 J=1,NBS
NJ=NS(J)*(NS(J)+1)/2
NSI=NS(J)
READ(8'ISP)(TU(I),I=1,NJ)
WRITE(3,930)J

```

```

WRITE(3,267)
IBACK=4
GO TO 6000
970 CONTINUE
WRITE(3,180)
1000 ISP=NRM(14)
IF(IPRINT(11),EQ,0,AND,IPRINT(12),EQ,0,AND,
*IPRINT(13),EQ,0) GO TO 1300
CALL MINUS
READ(8'ISP)(FREQ(I),I=1,NKK)
IF(IPRINT(11),EQ,0) GO TO 1100
C ПЕЧАТЬ ФОРМ КОЛЕБАНИЯ
C В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ
WRITE(3,1015)
1015 FORMAT(/5X,'ЧАСТОТЫ НОРМАЛЬНЫХ',
*' КОЛЕБАНИЯ (ОБР,СМ)'//)
I1=1
I2=NKK
MJ=NKK
IBACK=1
GO TO 7000
1020 WRITE(3,270)
WRITE(3,1025)
1025 FORMAT(/5X,'ФОРМЫ НОРМАЛЬНЫХ',
*' КОЛЕБАНИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ'///
*5X,'ЧАСТОТА ФОРМА'//)
WRITE(3,267)
ISP=NRM(15)
DO 1090 J=1,NKK
READ(8'ISP)(TU(I),I=1,N)
IF(IPRINT(11),NE,2) GO TO 1060
AABB=ABS(FREQ(J))
FRFV=4,0/SQRT(AABB)
DO 1050 K=1,N
IF(IОСТ(K),EQ,0)TU(K)=TU(K)/1,09
TU(K)=TU(K)*FRFV
1050 CONTINUE
1060 FMAX=0,0
DO 1065 II=1,N
IF(ABS(TU(II)),GE,ABS(FMAX))FMAX=TU(II)
1065 CONTINUE
IF(ABS(FMAX).LT,1E-9) GO TO 1090
IFOL=1
KOL=0
DO 1080 II=1,N
RO=(ABS(TU(II))/ABS(FMAX))*100,0
IF(RO,LT,RLEV) GO TO 1080
IRAB(IFOL)=II
RAH(IFOL)=TU(II)
IFOL=IFOL+1
KOL=KOL+1
1080 CONTINUE
WRITE(3,7550)FREQ(J),
*(IRAB(II),RAB(II),II=1,KOL)
WRITE(3,267)
1090 CONTINUE
WRITE(3,180)
1100 IF(IPRINT(12),EQ,0,OR,NBS,EQ,1) GO TO 1200
C ПЕЧАТЬ ФОРМ КОЛЕБАНИЯ

```

```

C      В КООРДИНАТАХ СИММЕТРИИ
      ISP=NRM(12)
      I1=1
      DO 1190 JJJ=1,NBS
      WRITE(3,1115)JJJ
1115  FORMAT(5X,'БЛОК ',I3///)
      WRITE(3,1015)
      MJ=MS(JJJ)
      NJ=NS(JJJ)
      I2=I1+MJ=1
      WRITE(3,7010)(K,FREQ(I1+K=1),K=1,MJ)
1120  WRITE(3,270)
      WRITE(3,1125)
1125  FORMAT(/5X,'ФОРМЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЯ В ',
+ 'КООРДИНАТАХ СИММЕТРИИ'///5X,
+ 'ЧАСТОТА      ФОРМА'//)
      WRITE(3,267)
7500  DO 8000 J=1,MJ
1130  READ(8'ISP')(TU(I),I=1,NJ)
7505  FMAX=0,0
      DO 7510 II=1,NJ
      IF(ABS(TU(II)),GE,ABS(FMAX))FMAX=TU(II)
7510  CONTINUE
      IF(ABS(FMAX),LT,1E+9)GO TO 8000
      IFOL=1
      KOL=0
      DO 7540 II=1,NJ
      RO=(ABS(TU(II))/ABS(FMAX))*100,0
      IF(RO,LT,RLEV)GO TO 7540
      IRAB(IFOL)=II
      RAK(IFOL)=TU(II)
      IFOL=1+IFOL
      KOL=KOL+1
7540  CONTINUE
      WRITE(3,7550)FREQ(I1+J-1),(IRAB(II),
+RAK(II),I=1,KOL)
7550  FORMAT(5X,F7,2,5X,I3,F11,6,I9,F11,6,I9,
+ F11,6,I9,F11,6,I9,F11,6/(17X,I3,F11,6,I9,
+ F11,6,I9,F11,6,I9,F11,6,I9,F11,6))
      WRITE(3,267)
8000  CONTINUE
1140  I1=I1+MJ
1190  WRITE(3,270)
      WRITE(3,180)
1200  IF(IPRINT(13),EQ,0) GO TO 1300
C      ПЕЧАТЬ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ
      ISP=NRM(17)
      WRITE(3,1220)
1220  FORMAT(/5X,'СМЕЩЕН Я АТОМОВ В НОРМАЛЬНЫХ',
+ 'КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ'///)
      DO 1280 J=1,NKK
      READ(8'ISP')((SHIFT(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
      IF(IPRINT(13),NE,2) GO TO 1226
      AAB=ABS(FREQ(J))
      FRFV=4,0/SQRT(AAB)
      DO 1224 II=1,3
      DO 1224 KK=1,NA
      SHIFT(II,KK)=SHIFT(II,KK)*FRFV
1224  CONTINUE

```

```

1226  WRITE(3,1230)FREQ(J),
+ (KK,(SHIFT(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
1230  FORMAT(5X,F7,2,8X,I2,3F13,6,10X,I2,3F13,6/
+ (20X,I2,3F13,6,10X,I2,3F13,6))
1280  WRITE(3,267)
      WRITE(3,180)
1300  IF(IPRINT(14),EQ,0) GO TO 1400
C      ПЕЧАТЬ ЭОП В ИК
      ISP=NRM(18)
      CALL MINUS
      READ(8'ISP)RMIU,MMIU,KMIU,RDMIU
      WRITE(3,1320)
1320  FORMAT(/5X,'ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ',
+ 'ДЛЯ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИКС'///
+ 5X,'ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СВЯЗЕЙ'//)
      WRITE(3,1330)(K,RMIU(K),K=1,NQ)
1330  FORMAT(5X,I2,F10,4,I7,F10,4,I7,F10,4,
+ I7,F10,4,I7,F10,4)
      WRITE(3,1340)
1340  FORMAT(/5X,'ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ ДИПОЛЬНЫХ',
+ 'МОМЕНТОВ СВЯЗЕЙ ПО ЕСТЕСТВЕННЫМ',
+ 'КООРДИНАТАМ'//)
      I1=1
      DO 1390 I=1,NQ
      IF(MMIU(I),EQ,0)GO TO 1390
      I2=I1+MMIU(I)-1
      WRITE(3,1350)I,(KMIU(K),RDMIU(K),K=I1,I2)
1350  FORMAT(5X,I3,5(I8,F10,4)/(8X,5(I8,F10,4)))
1390  I1=I1+MMIU(I)
      WRITE(3,180)
1400  IF(IPRINT(15),EQ,0) GO TO 1500
C      ПЕЧАТЬ ЭОП В СКР
      ISP=NRM(20)
      CALL MINUS
      READ(8'ISP)ALPHA,MALPH,KALPH,DALPH,AXES
      WRITE(3,1420)
1420  FORMAT(/5X,'ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ',
+ 'ДЛЯ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СКР'///
+ 5X,'ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ СВЯЗЕЙ'//)
      WRITE(3,1430)(K,(ALPHA(KK,K),KK=1,3),K=1,NQ)
1430  FORMAT(3(I7,3F10,4))
      WRITE(3,1440)
1440  FORMAT(/5X,'ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ ПОЛЯРИЗУЕМОСТ',
+ 'ЕЯ СВЯЗЕЙ ПО ЕСТЕСТВЕННЫМ КООРДИНАТАМ'//)
      I1=1
      DO 1460 I=1,NQ
      IF(MALPH(I),EQ,0) GO TO 1460
      I2=I1+MALPH(I)-1
      WRITE(3,1450)I,(KALPH(K),(DALPH(J,K),
+ J=1,3),K=I1,I2)
1450  FORMAT(3X,I3,3(I8,3F10,4)/(6X,3(I8,3F10,4)))
1460  I1=I1+MALPH(I)
      WRITE(3,180)
      WRITE(3,1470)
1470  FORMAT(/5X,'ГЛАВНЫЕ ОСИ ТЕЗОРОВ',
+ 'ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ СВЯЗЕЙ'//)
      WRITE(3,1480)(K,(AXES(I,J,K),I=1,3),
+ J=1,3),K=1,NQ)
1480  FORMAT(5X,I2,3(3X,3F10,5))

```

```

WRITE(3,180)
WRITE(3,180)
1500 STOP
6000 DO 6100 IQ=1, NSI
      KOL=0
      IFOL=1
      DO 6050 IK=1, NSI
        IF(IQ, LE, IK) IL=LU(IQ, IK, NSI)
        IF(IQ, GT, IK) IL=LU(IK, IQ, NSI)
        IF(ABS(TU(IL)), LT, 0.0001) GO TO 6050
        RAB(IFOL)=TU(IL)
        IRAB(IFOL)=IK
        KOL=1+KOL
        IFOL=1+IFOL
6050 CONTINUE
      IF(KOL, EQ, 0) GO TO 6090
      WRITE(3, 6060) IQ, (IRAB(K), RAB(K), K=1, KOL)
6060 FORMAT(5X, 'СТРОКА ', I3, 1X, 5(I7, F10.4))
      *(10X, 5(I7, F10.4))
6090 WRITE(3, 267)
6100 CONTINUE
      WRITE(3, 180)
      GO TO (400, 670, 900, 970), IBACK
C      БЛОК ПЕЧАТИ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЯ
7000 WRITE(3, 7010) (K, FREQ(I1+K-1), K=1, MJ)
7010 FORMAT(5X, I3, F9.2, 4(I9, F9.2))
      GO TO (1020, 1120), IBACK
      ENIP

```

C ПРОГРАММА CATFR

```

C
DIMENSION KAT(3,100)
DO 1 J=1,100
DO 1 I=1,3
1 KAT(I,J)=0
NFR=0
WRITE(4) NFR, KAT
END FILE 4
STOP
END

```

C ПРОГРАММА LIBFR

```

C
COMMON /IT/IT(50)
DIMENSION KAT(3,100), M(4), ITI(9)
DIMENSION CAT(52,3)
COMMON/NR/ISP, NRM(25)
DIMENSION EPS(52), SIG(52), MB(160), KB(600), B(600,3)
DIMENSION MMIU(52), KMIU(600), RDMIU(600)
DIMENSION U(12880), DMIU(52,160)
EQUIVALENCE (U(1), DMIU(1,1))
EQUIVALENCE(EPS(1), MMIU(1)), (KB(1), KMIU(1)),
*(B(1,1), RDMIU(1))
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
READ(1,17) (MB(I), I=1,16)

```

```

17 FORMAT(16A4)
CALL ADRES
WRITE(3,18) (MB(I), I=1,16)
18 FORMAT(//5X,16A4)
READ(8'ISP) NRM
CALL MINUS
READ(8'ISP) IT
N=IT(9)
NA=IT(2)
NQ=IT(4)
NU=N*(N+1)/2
WRITE(3,1) IT(1), NA, NQ, N
1 FORMAT(//5X,14#ФРАГМЕНТ НОМЕР, I6, /5X, 6#АТОМОВ, I3/5X, 6#СВ
*РЗЛ, I3/5X
1, 2#КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ, I5)
WRITE(3,2)
2 FORMAT(////)
ISP=NRM(5)
CALL MINUS
READ(8'ISP) CAT
CALL PICTR(CAT)
IF(N, LE, 80) GO TO 14
WRITE(3,16) N
16 FORMAT(//5X,45#НЕЛЬЗЯ ВКЛЮЧИТЬ В БИБЛИОТЕКУ ФРАГМЕНТ ПОР
*РЗЛ, I4)
GO TO 15
14 CONTINUE
REWIND 4
READ(4) NFR, KAT
NAME=IT(1)
NFRN=NFR+1
IF(NFR, NE, 0) GO TO 22
KAT(2,1)=2
GO TO 23
22 DO 19 J=1, NFR
  IF(KAT(1,J), NE, NAME) GO TO 19
  WRITE(3,20) NAME
20 FORMAT(//5X,14#ФРАГМЕНТ НОМЕР, I5, 22# УЖЕ ЕСТЬ В БИБЛИОТЕ
*КЕ)
  PAUSE 'ПОДЛОЖИТЬ КАРТУ С НОВЫМ НОМЕРОМ ФРАГМЕНТА ПО Ф0
*РМТУ I5'
  READ(1,107) NAME
107 FORMAT(I5)
  IT(1)=NAME
  WRITE(3,108) NAME
108 FORMAT(//5X,30#ФРАГМЕНТУ ПРИСВОЕН НОВЫЙ НОМЕР, I7)
  GO TO 22
19 CONTINUE
  KAT(2, NFRN)=KAT(2, NFR)+KAT(3, NFR)
23 KAT(1, NFRN)=NAME
  NZ=9
  NKR=2*NQ+3*(IT(5)+IT(6))+6*IT(7)
  KAT(3, NFRN)=NZ
  REWIND 10
  WRITE (10) NFRN, KAT
  IF(NFR, EQ, 0) GO TO 25
  DO 24 IFR=1, NFR
    READ(4) ITI
    WRITE (10) ITI

```

```

NI=ITI(9)
NAI=ITI(2)
NQI=ITI(4)
NUI=NI*(NI+1)/2
NKHI=2*NQI+3*(ITI(5)+ITI(6))+6*ITI(7)
READ(4) (EPS(I), I=1, NAI)
WRITE (10) (EPS(I), I=1, NAI)
READ(4) (SIG(I), I=1, NQI)
WRITE (10) (SIG(I), I=1, NQI)
READ(4) (MB(I), I=1, NI)
WRITE (10) (MB(I), I=1, NI)
READ(4) (KB(I), I=1, NKBI)
WRITE (10) (KB(I), I=1, NKBI)
READ(4) ((B(I, J), I=1, NKRI), J=1, 3)
WRITE (10) ((B(I, J), I=1, NKBI), J=1, 3)
READ(4) (U(I), I=1, NUI)
WRITE (10) (U(I), I=1, NUI)
READ(4) (SIG(I), I=1, NQI)
WRITE (10) (SIG(I), I=1, NQI)
READ(4) ((DMIU(I, J), I=1, NQI), J=1, NI)
WRITE (10) ((DMIU(I, J), I=1, NQI), J=1, NI)
24 CONTINUE
25 CONTINUE
WRITE (10) (IT(I), I=1, 9)
ISP=NRM(3)
READ(8*ISP) EPS, SIG, (MB(I), I=1, N), KB, B
WRITE (10) (EPS(I), I=1, NA)
DO 3 I=1, NA
3 EPS(I)=1,088/EPS(I)
WRITE(3,4) (EPS(I), I=1, NA)
4 FORMAT(/5X,13HMACCH ATOМOB:/10(2X,F7,3))
WRITE (10) (SIG(I), I=1, NQ)
DO 5 I=1, NQ
5 SIG(I)=1,09/SIG(I)
WRITE(3,6) (SIG(I), I=1, NQ)
6 FORMAT(/5X,13HДЛИНЫ СВЯЗЕЙ:/10(2X,F7,3))
WRITE (10) (MB(I), I=1, N)
WRITE (10) (KB(I), I=1, NKBI)
WRITE (10) ((B(I, J), I=1, NKBI), J=1, 3)
WRITE(3,7)
7 FORMAT(/5X,42HНОМЕРА АТОМОВ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ
*/)
NKB1=1
DO 8 I=1, N
NB=MB(I)
NKB2=NKB1+NB-1
WRITE(3,9) I, (KB(J), J=NKB1, NKB2)
9 FORMAT(5X,10HКООРДИНАТА, I5, 6H АТОМЫ, 6(2X, I2))
8 NKB1=NKB1+NB
ISP=NRM(10)
CALL MINUS
READ(8*ISP) (U(I), I=1, NU)
WRITE (10) (U(I), I=1, NU)
ISP=NRM(18)
CALL MINUS
READ(8*ISP) SIG, MMIU, KMIU, RDMIU
DO 40 I=1, NQ
DO 40 J=1, N
40 DMIU(I, J)=0,0

```

```

L=1
DO 30 I=1, NQ
KO=MMIU(I)
IF(KO, EQ, 0) GO TO 30
DO 31 MJ=1, KO
J=KMIU(L)
DMIU(I, J)=RDMIU(L)
31 L=L+1
30 CONTINUE
WRITE (10) (SIG(I), I=1, NQ)
WRITE (10) ((DMIU(I, J), I=1, NQ), J=1, N)
END FILE 10
15 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PICTR(CAT)
DIMENSION MAS(60), MF(4), MP(60)
COMMON /IT/IT(50)
DIMENSION CAT(52,3), CATP(52,2), NAT(52), NR(52)
WRITE(3,11)
NA=IT(2)
XMIN=0,0
DYMAX=0,0
DDY=1,0/7,0
DX=2,0*DDY
DATA MF/4H(1H+,4H, ,4H 1X,4H,I2)/
DATA MAS/
*4H 1X,4H 3X,4H 5X,4H 7X,4H 9X,
*4H 11X,4H 13X,4H 15X,4H 17X,4H 19X,
*4H 21X,4H 23X,4H 25X,4H 27X,4H 29X,
*4H 31X,4H 33X,4H 35X,4H 37X,4H 39X,
*4H 41X,4H 43X,4H 45X,4H 47X,4H 49X,
*4H 51X,4H 53X,4H 55X,4H 57X,4H 59X,
*4H 61X,4H 63X,4H 65X,4H 67X,4H 69X,
*4H 71X,4H 73X,4H 75X,4H 77X,4H 79X,
*4H 81X,4H 83X,4H 85X,4H 87X,4H 89X,
*4H 91X,4H 93X,4H 95X,4H 97X,4H 99X,
*4H101X,4H103X,4H105X,4H107X,4H109X,
*4H111X,4H113X,4H115X,4H117X,4H119X/
DO 1 I=1, NA
R=CAT(I,3)+0,3535
CAT(I,1)=CAT(I,1)-R
CAT(I,2)=CAT(I,2)-R
IF(CAT(I,1), LT, XMIN) XMIN=CAT(I,1)
IF(CAT(I,2), GT, DYMAX) DYMAX=CAT(I,2)
1 CONTINUE
DYMAX1=0,0
DO 2 I=1, NA
NAT(I)=I
CAT(I,1)=CAT(I,1)-XMIN
CAT(I,2)=-(CAT(I,2)-DYMAX)
IF(CAT(I,2), GT, DYMAX1) DYMAX1=CAT(I,2)
2 CONTINUE
R=DYMAX1*7,0+1,0
NS=R
8 J=1

```

```

JJ=1
DO 3 I=1,NA
IF(CAT(I,1),LT,17,0) GO TO 4
CAT(J,1)=CAT(I,1)-17,0
CAT(J,2)=CAT(I,2)
NAT(J)=NAT(I)
J=J+1
GO TO 3
4 CATP(JJ,1)=CAT(I,1)
CATP(JJ,2)=CAT(I,2)
NR(JJ)=NAT(I)
JJ=JJ+1
3 CONTINUE
NA=J-1
NA1=JJ-1
DYMAX=0,0
DYMAX1=DY
DO 5 I=1,NS
DO 20 IQ=1,60
20 MP(IQ)=0
DO 6 J=1,NA1
IF(NR(J),EQ,0) GO TO 6
IF(CATP(J,2),LT,DYMAX,OR,CATP(J,2),GE,DYMAX1) GO TO 6
R=(ATP(J,1)/DX+1,0
NX=R
MF(3)=MAS(NX)
IF(MP(NX),EQ,0) GO TO 21
DO 22 IQ=1,60
22 MP(IQ)=0
WRITE(3,11)
21 MP(NX)=1
WRITE(3,MF) NR(J)
7 NR(J)=0
6 CONTINUE
WRITE(3,11)
DYMAX=DYMAX1
5 DYMAX1=DYMAX1+DY
WRITE(3,10)
IF(NA) 8,9,8
10 FORMAT(2H0 )
11 FORMAT(2H )
9 CONTINUE
RETURN
END

```

C ПРОГРАММА TRICK

C

```

COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME,IBF,MBF(2,10)
COMMON/IT/IT(50)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP),9(560,400,L,IBF)
IBF=1
CALL OPSYS('LOAD','TRICMATB')
CALL MTBFR
CALL OPSYS('LOAD','TRICMATI')
CALL MATRT
CALL OPSYS('LOAD','TRICCOOR')
CALL COORD(1)

```

```

CALL OPSYS('LOAD','TRICMATU')
CALL MTUFR
NBI=IT(3)
IF(NBL,EQ,1) GO TO 3
IF(NBL,NE,31415) GO TO 1
CALL OPSYS('LOAD','TRICBGU1')
CALL IAFP1
CALL OPSYS('LOAD','TRICBGU2')
CALL IAFP2
GO TO 2
1 CALL OPSYS('LOAD','TRICMATC')
CALL AMATC
2 CALL OPSYS('LOAD','TRICSMTU')
CALL SIMTU
3 ISP=NRM(1)-1
WRITE(8,ISP) NRM
WRITE(3,5) IT(1),NAME
5 FORMAT(/,5X,'МОЛЕКУЛА',I8,' ЗАПИСАНА В ЗОНЕ',I8)
WRITE(3,6) (NRM(I),I=1,20)
6 FORMAT(/,5X,'НОМЕРА ЗАПИСЕЙ',/10(3X,I6))
STOP
END

```

```

SUBROUTINE MTBFR
COMMON /IT/IT(50)
COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME,IBF,MBF(2,10)
COMMON /NS/DU(3,10)
COMMON /C/ISTA(52,10),ISTQ(80,10),IFRL,IFRM,NEXM,NEXS,
* NTHRO,IA1,IA2,JA1,JA2,IS1,IS2,F1,
* MTG(60),OCT1(15),AM(3,3),OCT2(24)
COMMON /TS/E(103,3),MB(160),KB(600),B(600,3),K0,N,NI(4),
* SIGMA(52),EPS(52),KAT(3,100),
* IAT(52),AT(52),ISG(52),SG(52),OCTTS(15),ITJ(9,10)
COMMON/SUS/MBJ(80),KBJ(480),BJ(480,3),SIGJ(52),
* EPSJ(52),NJ,NAJ,NQJ,NUJ,NKBJ
DIMENSION UJ(6400),DMIU(30,80)
DIMENSION AMFR(3,3,10)
EQUIVALENCE (UJ(1),DMIU(1,1))
DO 1 I=1,52
DO 1 J=1,10
1 ISTA(I,J)=0
DO 2 I=1,80
DO 2 J=1,10
2 ISTQ(I,J)=0
DO 3 I=1,50
3 IT(I)=0
REWIND 10
READ(1,4) IT(1),IT(3),IT(8)
4 FORMAT(2I5,5I2)
NFRM=IT(8)
WRITE(3,5) IT(1),NFRM
5 FORMAT(/,5X,8МОЛЕКУЛА,I5,2X,12НСШИВАЕТСЯ ИЗ,I3,
* 11Н ФРАГМЕНТОВ)
IF(IT(8),LE,10) GO TO 7
WRITE(3,6) IT(8)
6 FORMAT(/,5X,24НОШИБКА В ИСХОДНЫХ ДАННЫХ,5I6)
STOP 16

```



```

7 CONTINUE
  READ(10) NFL, KAT
  IZON=2
C ЦИКЛ ПО ПОДАШИВАЕМЫМ ФРАГМЕНТАМ
  DO 8 ISFR=1, NFRM
  READ(1,9) IFRL, IFRM, NEXM, NEXS, NTHRO
  9 FORMAT(15,4I2)
  WRITE(3,34) ISFR, IFRL
34 FORMAT(/5X,11ПОДАШИВАЕТСЯ,13,34Н-Я ФРАГМЕНТ С БИБЛИОТЕЧ
*НЫМ НОМЕРО
  1М,15)
  IT(16)=ISFR
  IF(ISFR, EQ, 1) GO TO 10
  READ(1,11) IA1, IA2, JA1, JA2, IS1, IS2, IFI
  11 FORMAT(4I2,2I3,18)
  READ(1,35) (DU(I, ISFR), I=1,3)
  35 FORMAT(3F6,3)
  10 IF(NEXM, EQ, 0) GO TO 12
  READ(1,13) (IAT(I), AT(I), I=1, NEXM)
  13 FORMAT(10(I2, F6,3))
  12 IF(NEXS, EQ, 0) GO TO 14
  READ(1,13) (ISG(I), SG(I), I=1, NEXS)
  14 IF(NTHRO, EQ, 0) GO TO 15
  READ(1,16) (MTQ(I), I=1, NTHRO)
  16 FORMAT(2O13)
C СЧИТЫВАНИЕ ДАННЫХ О ФРАГМЕНТЕ
  15 DO 17 I=1, NFL
  IF(KAT(1, I), EQ, IFRL) GO TO 18
  17 CONTINUE
  WRITE(3,19) IFRL
  19 FORMAT(/5X,19ФРАГМЕНТА С НОМЕРОМ,16,3X,
*16НЕТ В БИБЛИОТЕКЕ)
  STOP 16
  18 NZONF=KAT(2, I)
  J=NZONF-IZON
  IZON=NZONF+KAT(3, I)
  IF(J) 20,21,22
  20 J=-J
  DO 23 I=1, J
  23 BACKSPACE 10
  GO TO 21
  22 DO 24 I=1, J
  24 READ(10)
  21 READ(10) (ITJ(I, ISFR), I=1,9)
  NJ=ITJ(9, ISFR)
  NAJ=ITJ(2, ISFR)
  NQJ=ITJ(4, ISFR)
  NUJ=NJ*(NJ+1)/2
  NKBJ=2*NQJ+3*(ITJ(5, ISFR)+ITJ(6, ISFR))+6*ITJ(7, ISFR)
  IF(NEXM, LE, NAJ) GO TO 101
  WRITE(3,102) NAJ, NEXM
  102 FORMAT(/5X,21ФРАГМЕНТ ИМЕЕТ АТОМОВ,14/
*5X,27НАЗНАНО ЗАМЕНИТЬ МАСС АТОМОВ,14)
  STOP 16
  101 J=NEXS
  IF(ISFR, GT, 1) J=J+1
  IF(J, LE, NQJ) GO TO 103
  WRITE(3,104) NQJ, J
  104 FORMAT(/5X,21ФРАГМЕНТ ИМЕЕТ СВЯЗЕЙ,14/

```

```

*5X,30ТРЕБУЕТСЯ ЗАМЕНИТЬ АЛИН СВЯЗЕЙ,14)
  STOP 16
  103 J=NTHRO
  IF(ISFR, GT, 1) J=J+1
  IF(J, LT, NJ, AND, J, LE, 60) GO TO 105
  WRITE(3,106) NJ, J
  106 FORMAT(/5X,24ФРАГМЕНТ ИМЕЕТ КООРДИНАТ,14/
*5X,29ТРЕБУЕТСЯ ОТБРОСИТЬ КООРДИНАТ,14)
  STOP 16
  105 CONTINUE
  READ(10) (EPSJ(I), I=1, NAJ)
  READ(10) (SIGJ(I), I=1, NQJ)
  READ(10) (MBJ(I), I=1, NJ)
  READ(10) (KBJ(I), I=1, NKBJ)
  READ(10) ((BJ(I, J), I=1, NKBJ), J=1,3)
  READ(10) (UJ(I), I=1, NUJ)
  MBF(1, ISFR)=IBF
  WRITE(9'IBF) (UJ(I), I=1, NUJ)
  MBF(2, ISFR)=IBF
  READ(10) (UJ(I), I=1, NQJ)
  WRITE(9'IBF) (UJ(I), I=1, NQJ), (MBJ(I), I=1, NJ)
  READ(10) ((DMIU(I, J), I=1, NQJ), J=1, NJ)
  WRITE(9'IBF) ((DMIU(I, J), I=1, NQJ), J=1, NJ)
  IF(ISFR, EQ, 1) GO TO 25
C ЗАМЕНА НОМЕРОВ АТОМОВ И СВЯЗИ СТАРОГО
C ФРАГМЕНТА В ИСХОДНЫХ ДАННЫХ
  IF(IA1, LE, ITJ(2, IFRM), AND, JA1, LE, ITJ(2, IFRM)) GO TO 26
  27 WRITE(3,28) IA1, IA2, JA1, JA2
  28 FORMAT(/5X,45НОШИБКА В ЗАДАНИИ НОМЕРОВ НАКЛАДЫВАЕМЫХ АТ
*ОМОВ,4I6)
  STOP 16
  26 IA1=ISTA(IA1, IFRM)
  JA1=ISTA(JA1, IFRM)
  IF(IA2, GT, ITJ(2, ISFR), OR, JA2, GT, ITJ(2, ISFR)) GO TO 27
  IF(IS1, EQ, 0) GO TO 33
  J=IABS(IS1)
  I=ISTQ(J, IFRM)
  IF(J, LE, ITJ(9, IFRM), AND, I, GT, 0, AND, MB(I), EQ, 2) GO TO 29
  WRITE(3,30) IFRM, J
  30 FORMAT(/5X,12,1-Я ФРАГМЕНТ МОЛЕКУЛЫ НЕ ИМЕЕТ,
*1 КООРДИНАТЫ РАСТЯЖЕНИЯ СВЯЗИ С НОМЕРОМ,14)
  STOP 16
  29 IF(IS1, EQ, 0) GO TO 33
  D=1,0
  IF(FI, GE, 0) GO TO 32
  IFI=-IFI
  D=-1,0
  32 IFIG=IFI/10000
  IFIM=IFI/100-IFIG*100
  IFIS=IFI-IFI/100*100
  FI=D*3,1415926*(IFIG+IFIM/60,0+IFIS/3600,0)/180,0
  D=1,0
  IF(IS1, GT, 0) GO TO 31
  D=-1,0
  IS1=-IS1
  31 IS1=ISTQ(IS1, IFRM)
C ПОВОРОТ ПОДАШИВАЕМОГО ФРАГМЕНТА
  33 CALL TURNB(D)
  DO 100 I=1,3

```

```

DO 100 J=1,3
100 AMFR(I,J,ISFR)=AM(I,J)
25 CALL EXCHM
   CALL EXCHS
   CALL NATOM
   CALL FORMB
   IT(ISFR+40)=NJ=NTHRO
8 CONTINUE
N=IT(9)
CALL ADRES
CALL SCALA
WRITE(3,80)
80 FORMAT(/5X,45ТАБЛИЦА СООТВЕТСТВИЯ АТОМОВ В СЧИТОЯ МОЛЕ
*КУЛЕ//)
IMAX=0
DO 81 J=1,NFRM
IF(ITJ(2,J),GT,IMAX) IMAX=ITJ(2,J)
81 CONTINUE
DO 82 I=1,IMAX
WRITE(3,83) I,(ISTA(I,J),J=1,NFRM)
83 FORMAT(5X,I2,2X,10(3X,I4))
82 CONTINUE
ISP=NRM(1)
WRITE(8,ISP) IT
WRITE(8,ISP) ISTQ
WRITE(8,ISP) AMFR
DO 43 J=1,3
DO 43 I=1,103
43 E(I,J)=0,0
E(101,1)=1,0
E(102,2)=1,0
E(103,3)=1,0
IFL=1
IFF=1
DO 50 K=1,N
IF(MB(K),GT,2) GO TO 50
DO 60 J=1,3
60 E(IFL,J)=B(IFL+1,J)
IFL=IFL+1
50 IFE=IFE+MB(K)
ISP=NRM(2)
WRITE(8,ISP) E
ISP=NRM(3)
WRITE(8,ISP) EPS,SIGMA,(MB(I),I=1,N),KB,B
ISP=NRM(1)=1
WRITE(8,ISP) NRM
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EXCHM
COMMON /C/AX(1322),NEXM,DAY(117)
COMMON /TS/AZ(3279),IAT(52),AT(52),OCTTS(209)
COMMON/SUS/BX(2052),EPSJ(52),NJ,NAJ,E(3)
IF(NEXM,EQ,0) GO TO 7
1 DO 3 I=1,NEXM
IM=IAT(I)
IF(IM,GE,1,AND,IM,LE,NAJ) GO TO 4

```

```

WRITE(3,5) IM,NAJ
5 FORMAT(/5X,37ТРЕБОВАНИЕ ЗАМЕНИТЬ МАССУ АТОМА НОМЕР,IS,
*28H; ПОАШИ
1ВАФМЫЯ ФРАГМЕНТ ИМЕЕТ,IS,7H АТОМОВ)
STOP 16
4 AM=AT(I)
IF(AM,GT,1,0,AND,AM,LT,300,0) GO TO 3
WRITE(3,6) IM,AM
6 FORMAT(/5X,5HМАССА,IS,10H=ГО АТОМА=,F7,3)
STOP 16
3 EPSJ(IM)=1,088/AM
7 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EXCHS
COMMON /IT/IT(50)
COMMON /C/AX(1323),NEXS,NTHRO,DAY(4),IS1,IS2,
*FI,MTQ(60),OCTC(48)
COMMON /TS/E(309),MB(160),BX(2406),SIGMA(52),
*EPS(52),KAT(3,100),
*IAT(52),AT(52),ISG(52),SG(52),OCTTS(15),ITJ(9,10)
COMMON/SUS/MBJ(80),KBJ(480),BJ(480,3),SIGJ(52),EPSJ(52),
*NJ,NAJ,NQJ,NUJ,NKBJ
ISFR=IT(16)
NQ=IT(4)
IF(IT(9),EQ,0) GO TO 4
NEXS=NEXS+1
ISG(NEXS)=IS2
IQ=0
DO 2 I=1,IS1
IF(MB(I),EQ,2) IQ=IQ+1
2 CONTINUE
SG(NEXS)=1,09/SIGMA(IQ)
4 IF(NEXS,EQ,0) GO TO 5
DO 6 I=1,NEXS
K1=ISG(I)
IF(MBJ(K1),EQ,2,AND,K1,LE,NJ) GO TO 7
WRITE(3,8) K1
8 FORMAT(/5X,39HЗАМЕНИТЬ ДЛИНУ СВЯЗИ НЕЛЬЗЯ; КООРДИНАТА,
*I3,3H ПОДШИВЛЯЕМОГО ФРАГМЕНТА НЕ СВЯЗЬ)
STOP 16
7 IQ=0
K2=0
DO 9 K=1,K1
IF(MBJ(K),EQ,2) IQ=IQ+1
9 K2=K2+MBJ(K)
C1=SIGJ(IQ)
C2=1,09/SG(I)
SIGJ(IQ)=C2
K1=KBJ(K2-1)
K2=KBJ(K2)
NKH=1
DO 115 IN=1,NJ
IF(MBJ(IN),EQ,2) GO TO 107
K=MBJ(IN)/3
DO 106 L=1,K

```

```

IF(KBJ(NKB+1),EQ,K1) GO TO 110
IF(KBJ(NKB+1),NE,K2) GO TO 106
IF(KBJ(NKB),EQ,K1) GO TO 112
IF(KBJ(NKB+2)=K1) 106,114,106
110 IF(KBJ(NKB),EQ,K2) GO TO 112
IF(KBJ(NKB+2)=K2) 106,114,106
112 DO 10 M=1,3
10 BJ(NKB,M)=C2+BJ(NKB,M)/C1
113 DO 11 M=1,3
11 BJ(NKB+1,M)=-BJ(NKB,M)-BJ(NKB+2,M)
GO TO 106
114 DO 12 M=1,3
12 BJ(NKB+2,M)=C2-BJ(NKB+2,M)/C1
GO TO 113
106 NKH=NKB+3
GO TO 115
107 NKH=NKB+2
115 CONTINUE
6 CONTINUE
C ФОРМИРОВАНИЕ СТРОКИ SIGMA
5 L=0
DO 14 I=1,NJ
IF(MBJ(I),NE,2) GO TO 14
L=L+1
IF(ISFR,EQ,1) GO TO 19
IF(I,EQ,IS2) GO TO 14
19 IF(NTHRQ,EQ,0) GO TO 15
DO 16 J=1,NTHRQ
IF(I,EQ,MTQ(J)) GO TO 14
16 CONTINUE
15 NQ=NQ+1
SIGMA(NQ)=SIGJ(L)
14 CONTINUE
IF(NQ,LE,52) RETURN
WRITE(3,18)
18 FORMAT(//5X,47#ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУ
*УЛФ 52)
STOP 16
END

```

```

SUBROUTINE FORMB
COMMON /IT/IT(50)
COMMON /C/ISTA(52,10),ISTQ(80,10),IFRL,IFRM,NEXM,
*NEXS,NTHRQ,IA1,IA2,JA1,JA2,IS1,IS2,FI,
*MTQ(60),OCTC(48)
COMMON /TS/E(309),MB(160),KB(600),B(600,3),XX(6),
*SIGMA(52),EPS(52),KAT(3,100),OCTTS(223),ITJ(9,10)
COMMON/SUS/MBJ(80),KBJ(480),BJ(480,3),SIGJ(52),
*EPSJ(52),NJ,NAJ,NQJ,NUJ,NKBJ
ISFR=IT(16)
N=IT(9)
NQ=IT(4)
NALPH=IT(5)
NHI=IT(7)
NKH=IT(17)
IF(ISFR,GT,1) ISTQ(IS2,ISFR)=-IS1
IKBJ=1

```

```

DO 1 IN=1,NJ
K=MBJ(IN)
IF(NTHRQ,EQ,0) GO TO 2
DO 3 I=1,NTHRQ
IF(IN,EQ,MTQ(I)) GO TO 1
3 CONTINUE
2 N=N+1
ISTQ(IN,ISFR)=N
MB(N)=K
I1=IKBJ+K-1
DO 4 I=IKBJ,I1
NKH=NKB+1
KB(NKB)=KBJ(I)
DO 5 J=1,3
5 B(NKB,J)=BJ(I,J)
4 CONTINUE
IF(K,EQ,2) NQ=NQ+1
IF(K,EQ,3) NALPH=NALPH+1
IF(K,EQ,6) NHI=NHI+1
1 IKBJ=IKBJ+K
IF(N,LE,160) GO TO 6
WRITE(3,7)
7 FORMAT(//5X,51#ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО КООРДИНАТ В МО
*ЛЕКУЛЕ 160)
1)
STOP 16
6 IT(9)=N
IT(4)=NQ
IT(5)=NALPH
IT(7)=NHI
IT(17)=NKH
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE NATOM
COMMON /IT/IT(50)
COMMON /C/ISTA(52,10),AX(804),NTHRQ,IA1,IA2,JA1,JA2,
*IS1,IS2,FI,MTQ(60),OCTC(48)
COMMON /TS/BX(2927),EPS(52),OCTTS(613)
COMMON/SUS/MBJ(80),KBJ(480),BJ(480,3),SIGJ(52),
*EPSJ(52),NJ,NAJ,NQJ,NUJ,NKBJ
NA=IT(2)
ISFR=IT(16)
IF(ISFR,EQ,1) GO TO 1
ISTA(IA2,ISFR)=IA1
ISTA(JA2,ISFR)=JA1
EPS(JA1)=EPSJ(JA2)

```

```

C ВКЛЮЧЕНИЕ КООРДИНАТЫ IS2 В ЧИСЛО ВЫБРАСЫВАЕМЫХ
NTHRQ=NTHRQ+1
MTQ(NTHRQ)=IS2
1 NO=1
DO 3 NI=1,NJ
IF(NTHRQ,EQ,0) GO TO 4
DO 5 I=1,NTHRQ
IF(NI,EQ,MTQ(I)) GO TO 6
5 CONTINUE
C ЦИКЛ ПО АТОМАМ NI-й СТРОКИ МАТРИЦЫ ВJ

```

```

4 I1=N0+MBJ(NI)=1
  DO 7 I=N0,I1
  IA=KBJ(I)
  IF(ISTA(IA,ISFR),NE,0) GO TO 8
C   АТОМА IA НЕТ ТАБЛИЦЕ СООТВЕТСТВИЯ
  NA=NA+1
  ISTA(IA,ISFR)=NA
  KBJ(I)=NA
  EPS(NA)=EPSJ(IA)
  GO TO 7
C   АТОМ IA ЕСТЬ В ТАБЛИЦЕ СООТВЕТСТВИЯ
8 KBJ(I)=ISTA(IA,ISFR)
7 CONTINUE
6 NO=N0+MBJ(NI)
3 CONTINUE
  IF(NA,LE,52) GO TO 9
  WRITE(3,10)
10 FORMAT(//5X,36НПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО АТОМОВ 52)
  STOP 16
9 IT(2)=NA
  RETURN
  END

SUBROUTINE TURNB(D)
COMMON /IT/IT(50)
COMMON /C/ISTA(52,10),ISTQ(80,10),IFRL,IFRM,NEXM,NEXS,
*NTHRQ,IA1,IA2,JA1,JA2,IS1,IS2,FI,
*MTQ(60),E1(3),E2(3),E3(3),E4(3),T(3),AM(3,3),
*AM1(3,3),COS12,SIN12,OCTC(13)
COMMON /TS/E(309),MB(160),KB(600),B(600,3),ZZ(6),
*SIGMA(52),EPS(52),KAT(3,100),OCTYS(223),ITJ(9,10)
COMMON/SUS/ MBJ(80),KBJ(480),BJ(480,3),SIGJ(52),ERS(52),
*NJ,NAJ,NQJ,NUJ,NKBJ
CONST=0,0005
N=IT(9)
C   НАХОЖДЕНИЕ ВЕКТОРА E1
IS=0
DO 1 J=1,N
  IF(MB(J),NE,2) GO TO 1
  IF(KB(IS+1),EQ,IA1,AND,KB(IS+2),EQ,JA1) GO TO 2
  IF(KB(IS+2),EQ,IA1,AND,KB(IS+1),EQ,JA1) GO TO 3
1 IS=IS+MB(J)
  WRITE(3,4) IFRM,IA1,JA1
4 FORMAT(//5X,I2,4Н-Я ФРАГМЕНТ МОЛЕКУЛЫ НЕ ИМЕЕТ СВЯЗИ МЕ
*ЖАУ АТОМАМ
  И, I3,2Н И, I3)
  STOP 16
2 DO 5 I=1,3
5 E1(I)=B(IS+2,I)
  GO TO 6
3 DO 7 I=1,3
7 E1(I)=B(IS+1,I)
6 IQ1=J
C   НАХОЖДЕНИЕ ВЕКТОРА E2
IS=0
DO 8 J=1,NJ
  IF(MBJ(J),NE,2) GO TO 8

```

```

  IF(KBJ(IS+1),EQ,IA2,AND,KBJ(IS+2),EQ,JA2) GO TO 9
  IF(KBJ(IS+2),EQ,IA2,AND,KBJ(IS+1),EQ,JA2) GO TO 10
8 IS=IS+MBJ(J)
  WRITE(3,11) IA2,JA2
11 FORMAT(//5X,4НПОДАШИВАЕМЫЯ ФРАГМЕНТ НЕ ИМЕЕТ СВЯЗИ МЕЖДУ
* АТОМАМИ, I
  I3,2Н И, I3)
  STOP 16
9 DO 12 I=1,3
12 E2(I)=RJ(IS+2,I)
  GO TO 13
10 DO 14 I=1,3
14 E2(I)=BJ(IS+1,I)
13 IQ2=J
C   НАХОЖДЕНИЕ ОСИ ПЕРВОГО ПОВОРОТА
DO 18 I=1,3
DO 18 J=1,3
  AM(I,J)=0,0
  IF(I,EQ,J) AM(I,J)=1,0
18 CONTINUE
  COS12=E1(1)*E2(1)+E1(2)*E2(2)+E1(3)*E2(3)
  IF(ABS(COS12-1,0),LE,CONST) GO TO 15
  IF(ABS(COS12+1,0),LE,CONST) GO TO 16
  GO TO 17
C   ВЕКТОР E2 ПОВОРАЧИВАТЬ НЕ НУЖНО
15 IF(IS1,EQ,0) GO TO 39
  GO TO 19
C   ВЕКТОР E2 НАДО ПОВЕРНУТЬ НА 180 ГРАДУСОВ
16 E2(1)=0,0
  E2(2)=0,0
  E2(3)=0,0
  IF(ABS(E1(1)),GE,0,9) GO TO 20
  E2(1)=1,0
  GO TO 17
20 E2(2)=1,0
17 T(1)=E1(2)*E2(3)-E1(3)*E2(2)
  T(2)=E1(3)*E2(1)-E1(1)*E2(3)
  T(3)=E1(1)*E2(2)-E1(2)*E2(1)
  SIN12=SQRT(T(1)**2+T(2)**2+T(3)**2)
DO 21 I=1,3
21 T(I)=T(I)/SIN12
  IF(ABS(COS12+1,0),LE,CONST) SIN12=0,0
  CALL MATAM
C   ПОИСК МИНИМАЛЬНОГО УГЛА МЕЖДУ ВЕКТОРАМИ E3 И E4
19 IF(IS1,EQ,0) GO TO 22
40 NB=0
DO 23 I=1,IS1
23 NB=NB+MB(I)
DO 24 I=1,3
24 E3(I)=B(NB,I)*D
  IF(IS2,NE,0,AND,IABS(IS2),LE,NJ) GO TO 25
  WRITE(3,26) IS2
26 FORMAT(//5X,12НОШИБКА, IS2=, I3)
  STOP 16
25 D=1,0
  IF(IS2,GT,0) GO TO 27
  D=-1,0
  IS2=-IS2
27 IF(MBJ(IS2),EQ,2) GO TO 42

```

```

WRITE(3,43)
43 FORMAT(/5X,54НКООРДИНАТА С НОМЕРОМ IS2 НЕ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТ
*ЯЖНИЕМ СВ
1Я3И)
STOP 16
42 NB=0
DO 44 I=1,IS2
44 NB=NB+MBJ(I)
DO 28 I=1,3
S=0,0
DO 29 J=1,3
29 S=S+AM(I,J)*BJ(NB,J)
28 F4(I)=S+D
BX=E4(1)*E3(2)+E1(3)+E3(1)*F1(2)+E4(3)+
+E4(2)*E3(3)+E1(1)-E4(2)*E3(1)+E1(3)+
+F3(3)+F1(2)+E4(1)-E1(1)+E3(2)+E4(3)
AX=(E3(1)*E1(1)+E3(2)*E1(2)+E3(3)*E1(3))*
+(E4(1)+E1(1)+E4(2)+E1(2)+E4(3)+E1(3))-
*(E3(1)+E4(1)+E3(2)+E4(2)+E3(3)+E4(3))
S=0,0
DO 50 I=1,3
50 S=S+E1(I)*E4(I)
IF(ABS(1,0-ABS(S)),GT,0,01) GO TO 51
WRITE(3,52)
52 FORMAT(/5X,34НВЕКТОР IS2 КОЛЛИНЕАРЕН ОБЩЕЙ СВЯЗИ)
STOP 16
51 S=0,0
DO 53 I=1,3
53 S=S+E1(I)*E3(I)
IF(ABS(1,0-ABS(S)),GT,0,01) GO TO 54
WRITE(3,55)
55 FORMAT(/5X,34НВЕКТОР IS1 КОЛЛИНЕАРЕН ОБЩЕЙ СВЯЗИ)
STOP 16
54 IF(ABS(AX),GT,0,005) GO TO 30
ANGL=1,5707963
GO TO 33
30 D=X/AX
ANGL=ATAN(D)
33 COS12=COS(ANGL)
SIN12=SIN(ANGL)
IF(AX*COS12+BX*SIN12,LT,0,0) GO TO 32
ANGL=ANGL+3,1415926
GO TO 33
32 DO 34 I=1,3
34 T(I)=E1(I)
CALL MATAM
C ДОКОРОТ НА ЗАДАННЫЙ УГОЛ ВОКРУГ E1
IF(FI,FO,0,0) GO TO 22
COS12=COS(FI)
SIN12=SIN(FI)
CALL MATAM
C ПОКОРОТ МАТРИЦЫ В ФРАГМЕНТА
22 DO 35 K=1,NKBV
DO 36 I=1,3
S=0,0
DO 37 J=1,3
37 S=S+AM(I,J)*BJ(K,J)
36 T(I)=S
DO 38 I=1,3

```

```

38 BJ(K,I)=T(I)
35 CONTINUE
39 IS1=IQ1
IS2=IQ2
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MATAM
COMMON /C/XX(1404),T(3),AM(3,3),AM1(3,3),COS12,
*SIN12,A(3,3),OCTC(4)
DO 1 I=1,3
DO 1 J=1,3
AM1(I,J)=T(I)+T(J)*(1,0-COS12)
IF(FI,FO,J) AM1(I,I)=AM1(I,I)+COS12
1 CONTINUE
AM1(1,2)=AM1(1,2)+T(3)*SIN12
AM1(1,3)=AM1(1,3)-T(2)*SIN12
AM1(2,1)=AM1(2,1)-T(3)*SIN12
AM1(2,3)=AM1(2,3)+T(1)*SIN12
AM1(3,1)=AM1(3,1)+T(2)*SIN12
AM1(3,2)=AM1(3,2)-T(1)*SIN12
DO 2 I=1,3
DO 2 J=1,3
S=0,0
DO 3 L=1,3
3 S=S+AM1(I,L)*AM(L,J)
2 A(T,J)=S
DO 4 I=1,3
DO 4 J=1,3
4 AM(I,J)=A(I,J)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MTUFR
COMMON/SUS/UJ
COMMON/NR/ISR,NRM(25),NAME,IBF,MBF(2,10)
COMMON /IT/IT(50)/NS/DU(3,10)
COMMON /C/CB(160),MIU(52),MIUJ(52),MBJ(80),CA(176),
*ISIQ(80,10),OCTC(120)
COMMON /TS/COORA(52,3),IA(153),MB(160),OCTTS(3033),ITJ(9
*,10)
REAL MIU,MIUJ
DIMENSION U(12880),DMIU(52,160),DMIUJ(52,80),UJ(3240)
DIMENSION MMIU(52),KMIU(600),RDMIU(600)
EQUIVALENCE (MIUJ(1),MMIU(1)),
*(U(8321),KMIU(1)),(U(8921),RDMIU(1))
EQUIVALENCE (U(1),DMIU(1,1)),(U(8321),DMIUJ(1,1))
LU(I,J)=(I-1)*N+J-(I-1)*I/2
NQ=IT(4)
N=IT(9)
NU=N*(N+1)/2
C ФОРМИРОВАНИЕ UQ
DO 1 I=1,NU
1 U(I)=0,0
NFRM=IT(8)

```

```

DO 2 ISFR=1,NFRM
NJ=ITJ(9,ISFR)
NUJ=NJ+(NJ+1)/2
IBF=MBF(1,ISFR)
READ(9'IBF) (UJ(I),I=1,NUJ)
IUJ=1
DO 4 I=1,NJ
IF(ISTQ(I,ISFR),NE,0) GO TO 5
IUJ=IUJ+NJ-I+1
GO TO 4
5 II=IABS(ISTQ(I,ISFR))
IU=LU(II,II)
DO 6 J=I,NJ
IF(ISTQ(J,ISFR),EQ,0) GO TO 6
JJ=IABS(ISTQ(J,ISFR))
L=IU+JJ-II
IF(JJ,LT,II) L=LU(JJ,II)
U(L)=UJ(IUJ)
6 IUJ=IUJ+1
4 CONTINUE
DO 7 I=1,NJ
IF(ISTQ(I,ISFR),LT,0) GO TO 8
7 CONTINUE
GO TO 2
C ПРИСВОЕНИЕ ЭЛЕМЕНТУ UQ ОБЩЕЙ СВЯЗИ НОВОГО ЗНАЧЕНИЯ
8 II=IABS(ISTQ(I,ISFR))
L=IU(II,II)
U(L)=DU(1,ISFR)
IF(U(L),GT,0,0) GO TO 2
WRITE(3,9) ISFR,U(L)
9 FORMAT(/5X,I2,41H-я ПОДШИВАЕМЫЙ ФРАГМЕНТ, У ОБЩЕЙ СВЯЗИ
* U=,F6,3)
STOP 16
2 CONTINUE
NRM(10)=-NRM(10)
ISP=NRM(10)
WRITE(8'ISP) (U(I),I=1,NU)
C ФОРМИРОВАНИЕ МЮ И ДМЮ/DQ
DO 12 I=1,NQ
MIU(I)=0,0
DO 12 J=1,N
12 DMIU(I,J)=0,0
DO 11 ISFR=1,NFRM
NJ=ITJ(9,ISFR)
NUJ=NJ+(NJ+1)/2
NQJ=ITJ(4,ISFR)
IBF=MBF(2,ISFR)
READ (9'IBF) (MIUJ(I),I=1,NQJ),(MBJ(I),I=1,NJ)
READ (9'IBF) ((DMIUJ(I,J),I=1,NQJ),J=1,NJ)
IQJ=0
DO 14 I=1,NJ
IF(MBJ(I),NE,2) GO TO 14
IQJ=IQJ+1
II=IABS(ISTQ(I,ISFR))
IF(II,EQ,0) GO TO 14
IQ=0
DO 15 L=1,II
IF(MB(L),EQ,2) IQ=IQ+1
15 CONTINUE

```

```

IF(ISTQ(I,ISFR),GT,0) GO TO 17
IQ=IQ
JS=II
17 MIU(IQ)=MIUJ(IQJ)
DO 16 J=1,NJ
JJ=IABS(ISTQ(J,ISFR))
IF(JJ,EQ,0) GO TO 16
DMIU(IQ,JJ)=DMIUJ(IQJ,J)
16 CONTINUE
IF(IQJ,EQ,NQJ) GO TO 10
14 CONTINUE
10 IF(ISFR,EQ,1) GO TO 11
MIU(IQS)=DU(2,ISFR)
DMIU(IQS,JS)=DU(3,ISFR)
IF(MIU(IQS),NE,0,0) GO TO 11
DO 18 J=1,N
18 DMIU(IQS,J)=0,0
11 CONTINUE
L=1
DO 300 I=1,NQ
MMIU(I)=0
DO 200 J=1,N
IF(DMIU(I,J),EQ,0,0) GO TO 200
MMIU(I)=1+MMIU(I)
KMIU(L)=J
RDMIU(L)=DMIU(I,J)
L=L+1
200 CONTINUE
300 CONTINUE
NRM(18)=-NRM(18)
ISP=NRM(18)
WRITE(8'ISP) MIU,MMIU,KMIU,RDMIU
ISP=NRM(1)=1
WRITE(8'ISP) NRM
WRITE(3,19)
19 FORMAT(/5X,62HTАБЛИЦА СООТВЕТСТВИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИ
*НАТ В СЧИТ
10Я МОЛЕКУЛЕ//)
IMAX=0
DO 20 J=1,NFRM
IF(ITJ(9,J),GT,IMAX) IMAX=ITJ(9,J)
20 CONTINUE
DO 21 I=1,IMAX
WRITE(3,22) I,(ISTQ(I,J),J=1,NFRM)
22 FORMAT(5X,I2,2X,10(3X,I4))
21 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SIMTU
COMMON/NR/ ISP,NRM(25)
COMMON /IT/IT(50)
COMMON/SUS / YS(6480)
COMMON /NS/NS(15),MS(15)
NBL=IT(3)
N=IT(9)
NI=N*(N+1)/2

```

```

ISP=NRM(4)
CALL TSUS(1)
IF(IT(11),EQ,0) NRM(7)=-NRM(7)
IF(IT(11),EQ,1) GO TO 3
ISP=NRM(7)
M1=1
DO 1 J=1,NBL
NJ=NS(J)+(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ=1
WRITE(8'ISP) (TS(I),I=M1,M2)
1 M1=M1+NJ
3 CONTINUE
ISP=NRM(10)
CALL TSUS(2)
IF(IT(11),EQ,0) NRM(11)=-NRM(11)
IF(IT(11),EQ,1) RETURN
ISP=NRM(11)
M1=1
DO 2 J=1,NBL
NJ=NS(J)+(NS(J)+1)/2
M2=M1+NJ=1
WRITE(8'ISP) (TS(I),I=M1,M2)
2 M1=M1+NJ
RETURN
END

```

C ПРОГРАММА PROSA

```

COMMON /IT/IT(50),N,NX,NBL,NC,NS(15),
*MS(15),EKSP(100),X(50),DOWN(50),UP(50),
*IPAR(2,80)
DIMENSION MDU(80),KDU(2,400),DU(400),
*MDUS(160),KDUS(2,800),DUS(800),IU(12880),F(160,3),
*R1(160),COORU(160,3),COORQ(160,3),MB(160),
*MC(160),KC(640),C(640),U(7000),NRM(25)
DIMENSION RLS(80,80),A(50,80)
DIMENSION KISP(10),KNAMB(10)
EQUIVALENCE(F(1),KDUS(1)),(COORU(1),KDUS(481)),
*(COORQ(1),KDUS(961)),(MB(1),MDUS(1)),
*(IU(6401),R1(1)),
*(RLS(1,1),IU(1)),(A(1,1),IU(6561)),
*(IU(1),U(1))
COMMON/NR/ISP,NRM,NAMB
INTEGER US
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISO)
DO 12 I=1,80
12 MDU(I)=0
WRITE(8'1) MDU
READ(1,10)NMOL,NEF,NX,LIMIT
10 FORMAT(4I3)
IF(NMOL,GT,0,AND,NEF,GT,0,AND,NEF,LE,100,AND,NX,GT,0,AND
*
*NX,LE,50) GO TO 6
WRITE(3,7) NMOL,NEF,NX
7 FORMAT(5X,'ЧИСЛО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЧАСТОТ ДОЛЖНО ПРЕВ
STOP 16
6 CONTINUE

```

```

IF(NEF,GT,NX) GO TO 14
WRITE(3,16)
16 FORMAT(5X/5X,'ЧИСЛО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЧАСТОТ ДОЛЖНО ПРЕВ
*НШАТЬ',
*2X,'ЧИСЛО ВАРЬИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ')
STOP 16
14 IF(NMOL,LE,10) GO TO 18
WRITE(3,17)
17 FORMAT(5X/5X,'МОЛЕКУЛ В ОБРАТНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧЕ ДОЛ
*ЖНО БЫТЬ',
*2X,'НЕ БОЛЬШЕ 10')
STOP 16
18 CONTINUE
READ(1,20)(EKSP(I),I=1,NEF)
20 FORMAT(10F8,2)
READ(1,30)(X(I),I=1,NX)
30 FORMAT(10F8,2)
IF(LIMIT,NE,0) GO TO 40
READ(1,30)(DOWN(I),I=1,NX)
READ(1,30)(UP(I),I=1,NX)
40 NBL=0
ISO=7
ISK=ISO
IX=1792
50 DO 6000 LMOL=1,NMOL
CALL ADRES
KISP(LMOL)=ISP
KNAMB(LMOL)=NAMB
WRITE(3,5) NAMB
5 FORMAT(1H0,'В ЗАДАЧУ ВКЛЮЧАЕТСЯ МОЛЕКУЛА ИЗ ЗОНЫ',I5)
505 READ(8'ISP)NRM
ISP=NRM(1)
CALL MINUS
READ(8'ISP)IT
NBI=IT(3)
NI=IT(9)
NLMA=IT(2)
NLMB=IT(4)
ISP=NRM(3)
READ(8'ISP)(U(I),I=1,104),(MB(I),I=1,N)
ISP=NRM(5)
CALL MINUS
READ(8'ISP)(U(I),I=1,156),F,COORU
CALL MATDU(IU,F,COORU,MB)
IF(NBL,GT,1) GO TO 200
NS(1)=N
CALL SIMDU(MDUS,KDUS,DUS,MC,KC,C,IU)
NXR=0
DO 70 I=1,N
NXB=NXB+MDUS(I)
70 MDU(I)=MDUS(I)
DO 80 I=1,400
KDU(1,I)=KDUS(1,I)
KDU(2,I)=KDUS(2,I)
80 DU(I)=DUS(I)
READ(1,90) NRFB,IPR
90 FORMAT(I3,I1)
READ(1,100)((IPAR(J,I),J=1,2),I=1,NRFB)
100 FORMAT(10I3)

```

```

NU=N*(N+1)/2
ISP=NRM(9)
CALL MINUS
READ(8'ISP)NNK,MS
ISP=NRM(10)
CALL MINUS
READ(8'ISP)(U(I),I=1,NU)
NMSI=NS(1)*MS(1)
ISU=ISK
IF(ISO+2*(NMSI/100)+NU/100+20,GT,IX) GO TO 3
WRITE(8'ISO)NS(1),MS(1),NXB,NRFB
WRITE(8'ISO)MDU,KDU,DU
WRITE(8'ISO)IPAR
WRITE(8'ISO)(U(I),I=1,NU)
ISK=ISO
ISP=NRM(8)
READ(8'ISP)(U(I),I=1,NMSI)
ISU=ISK
WRITE(8'ISO)(U(I),I=1,NMSI)
ISK=ISO
NSI=NS(1)
MSI=MS(1)
ISP=NRM(14)
CALL MINUS
READ(8'ISP)(U(I),I=1,MSI)
ISU=ISK
WRITE(8'ISO)(U(I),I=1,80)
DO 600 I=1,80
600 C(I)=U(I)
ISK=ISO
ISO=NRM(15)
DO 160 J=1,MSI
READ(8'ISO)(R1(I),I=1,NSI)
DO 150 I=1,NSI
IR=(I-1)*MSI+J
150 U(JR)=R1(I)
160 CONTINUE
ISK=ISO
WRITE(8'ISO)(U(I),I=1,NMSI)
IF(IPR,NE,0) CALL PRNTA(A,NRFB,RLS,MSI,NX,
*NSI,MDU,KDU,DU,C,1)
ISK=ISO
NBL=1+NBL
GO TO 6000
200 ISP=NRM(6)
CALL MINUS
READ(8'ISP)NBL,NC,NS,MC,KC,C
CALL SIMDU(MDUS,KDUS,DUS,MC,KC,C,IU)
ISP=NRM(9)
CALL MINUS
READ(8'ISP)NNK,MS
US=NRM(11)
ISP=US
CALL MINUS
LTS=NRM(8)
LQS=NRM(12)
ISP=LQS
CALL MINUS
DO 2000 IJ=1,NBL

```

```

NST=NS(IJ)
MSI=MS(IJ)
ILINE=1
IFDUS=1
IFDU=1
IS=1
IF(IJ,EQ,1) GO TO 260
IJK=IJ-1
DO 250 IR=1,IJR
NSK=NS(IR)
IS=IS+NSR
DO 230 II=1,NSR
IFDUS=IFDUS+MDUS(ILINE)
230 ILINE=1+ILINE
250 CONTINUE
260 NXH=0
DO 270 IR=1,80
270 MDU(IR)=0
DO 320 IR=1,NSI
IJP=MDUS(ILINE)
IF(IJR,EQ,0) GO TO 310
DO 300 JR=1,IJR
J=*DUS(1,IFDUS)
NXH=1+NXH
MDU(IR)=1+MDU(IR)
IF(IFDU,LE,400) GO TO 1
WRITE(3,2)LMOL
2 FORMAT(//5X,I3,12H-Я МОЛЕКУЛА//
*5X,26HУМЕНЬШИТЬ ЧИСЛО ПАРАМЕТРОВ/)
STOP 16
1 CONTINUE
KDU(1,IFDU)=J-IS+1
KDU(2,IFDU)=KDUS(2,IFDUS)
DU(IFDU)=DUS(IFDUS)
IFDU=1+IFDU
290 IFDUS=1+IFDUS
300 CONTINUE
310 ILINE=1+ILINE
320 CONTINUE
READ(1,90) NRFB,IPR
IF(NRFB,EQ,0) GO TO 9876
READ(1,100)((IPAR(JJJ,III),
*JJJ=1,2),III=1,NRFB)
9876 NU=NSI*(NSI+1)/2
ISU=US
READ(8'ISO)(U(I),I=1,NU)
US=ISO
NMSI=NSI*MSI
ISU=ISK
IF(ISO+2*(NMSI/100)+NU/100+20,GT,IX) GO TO 3
WRITE(8'ISO)NSI,MSI,NXB,NRFB
WRITE(8'ISO)MDU,KDU,DU
WRITE(8'ISO)IPAR
WRITE(8'ISO)(U(III),III=1,NU)
ISU=ISO
ISU=LTS
READ(8'ISO)(U(I),I=1,NMSI)
LTS=ISO
ISU=ISK

```



```

WRITE(8'ISO)(U(III),III=1,NMSI)
ISK=ISO
ISP=NRM(14)
READ(8'ISP)(U(III),III=1,NK)
J=1
DO 380 IR=1,IJ
MSP=MS(IR)
DO 370 JR=1,MSR
R1(JR)=U(J)
370 J=1+J
380 CONTINUE
ISU=ISK
WRITE(8'ISO)(R1(J),J=1,80)
DO 610 I=1,80
610 C(I)=R1(I)
ISK=ISO
ISU=LQS
DO 440 JR=1,MSI
READ(8'ISO)(R1(J),J=1,NSI)
DO 420 J=1,NSI
IIR=(J-1)*MSI+JR
420 U(IIR)=R1(J)
440 CONTINUE
LQS=ISO
ISU=ISK
WRITE(8'ISO)(U(J),J=1,NMSI)
IF(IPR,NE,0,AND,NXB,NE,0) CALL PRNTA(A,NRFB,RLS,MSI,NX,
*NSI,MDU,KDU,DU,C,IJ)
ISK=ISO
NBIS=1+NBL5
2000 CONTINUE
6000 CONTINUE
READ(1,7700,END=7710) MDU
7700 FORMAT(80A1)
7710 J=1971
ISU=1
WRITE(8'ISO)NBL5,NX,NEF,LIMIT
*,J,MDU
WRITE(8'ISO)(EKSP(I),I=1,NEF)
WRITE(8'ISO)(X(I),I=1,NX)
IF(LIMIT,NE,0) GO TO 6110
WRITE(8'ISO)(DOWN(I),I=1,NX)
WRITE(8'ISO)(UP(I),I=1,NX)
6110 DO 6112 I=1,NX
6112 U(I)=0,0
WRITE(8'6)(U(I),I=1,NX)
*,NMOL,KISP,KNAMB
WRITE(3,7770)
7770 FORMAT(/5X,'ФАЙЛ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ГОТОВ')
6100 RETURN
3 WRITE(3,4) LMDL
4 FORMAT(/5X,I3,'-Я МОЛЕКУЛА НЕ ПОМЕЩАЕТСЯ В ФАЙЛ ОБРАТНОЙ
* ЗАДАЧИ')
STOP 16
END

```

SUBROUTINE PRNTA(A,NRFB,RLS,MSI,NX,

316

```

*NSI,MDU,KDU,DU,C,IJ)
DIMENSION A(NX,NSI),RLS(MSI,NSI),MDU(80),KDU(2,400),
*DU(400),C(640)
COMMON /IT/IT(334),IPAR(2,80)
DO 1 I=1,NX
DO 1 J=1,NSI
1 A(I,J)=0,0
DO 300 I=1,NRFB
JR=IPAR(1,I)
IK=JR
IFF=1
DO 200 J=1,NSI
IC=MDU(J)
IF(IC,EQ,0) GO TO 200
DO 100 K=1,IC
IR=KDU(2,IFE)
IQ=KDU(1,IFE)
R=2,0
IF(J,EQ,IQ) R=1,0
A(JR,JR)=A(IR,JR)+DU(IFE)*RLS(IK,J)+RLS(IK,IQ)*R
100 IFF=IFE+1
200 CONTINUE
300 CONTINUE
WRITE(3,2) IJ
2 FORMAT(2X/5X,'БЛОК',I3)
NP1=1
NP2=10
7 IF(NX,LT,NP2) NP2=NX
WRITE(3,3)(I,I=NP1,NP2)
3 FORMAT(2X/11X,10(3X,I7))
DO5 I=1,NRFB
IK=IPAR(1,I)
WRITE(3,6) IK,C(IK),(A(IR,IK),IR=NP1,NP2)
6 FORMAT(1X,I2,2X,F6,1,10(3X,F7,3))
5 CONTINUE
NP1=NP1+10
NP2=NP2+10
IF(NP1,GT,NX) RETURN
GO TO 7
END

```

```

SUBROUTINE MATDU(IU,F,COORU,MB)
DIMENSION IU(12880),F(160,3),COORU(160,3),
*MB(160)
DIMENSION IRAB(160,2)
COMMON /IT/IT(50),N,NX,OCT(442)
LU(I,J)=(I-1)*N+J-(I-1)*I/2
CONST=0,002
NU=N*(N+1)/2
DO 1 I=1,NU
1 IU(I)=0
READ(1,2) NF,NG,IPR
2 FORMAT(2I4,I1)
IF(NF,LE,0,AND,NG,LE,0) GO TO 14
IF(NF,LE,0) GO TO 3
ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ DU/DX
ПО ХАРАКТЕРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

```

317

```

DO 4 LF=1,NF
READ (1,5) I,J,NIJ
5 FORMAT (3I3)
IF (I,LE,0,OR,I,GT,N,OR,J,LE,0,OR,J,GT,N
*,0,*,IABS(NIJ),GT,NX) GO TO 6
FIFJO=ABS(F(I,1)*F(J,1)+F(I,2)*F(J,2)+
*f(I,3)*F(J,3))
RIJO=(COORU(I,1)-COORU(J,1))*2+(COORU(I,2)-
*COORU(J,2))*2+(COORU(I,3)-COORU(J,3))*2
KA0=MB(I)+MB(J)
IF(I,NE,J) GO TO 7
DO 8 MI=1,N
IF (2*MB(MI),NE,KA0) GO TO 8
FI+J=F(MI,1)**2+F(MI,2)**2+F(MI,3)**2
IF(ABS(FIFJ-FIFJO),GT,CONST) GO TO 8
L=LU(MI,MI)
IU(L)=NIJ
8 CONTINUE
GO TO 4
7 DO 9 MJ=1,N
K1=MB(MI)
DO 9 MJ=MI,N
IF (MI,EQ,MJ) GO TO 9
K2=MB(MJ)
IF (K1+K2,NE,KA0) GO TO 9
FIFJ=ABS(F(MI,1)*F(MJ,1)+F(MI,2)*F(MJ,2)+
*f(MI,3)*F(MJ,3))
IF(ABS(FIFJ-FIFJO),GT,CONST) GO TO 9
RIJ=(COORU(MI,1)-COORU(MJ,1))*2+(COORU(MI,2)-
*COORU(MJ,2))*2+(COORU(MI,3)-COORU(MJ,3))*2
IF(ABS(RIJ-RIJO),GT,CONST) GO TO 9
L=LU(MI,MJ)
IU(L)=NIJ
9 CONTINUE
4 CONTINUE
C ВВОД ЭЛЕМЕНТОВ DU В ГРУППОВОМ РЕЖИМЕ
3 IF (NG,LE,0) GO TO 10
DO 11 LG=1,NG
READ (1,12) I,J,K0
12 FORMAT (3I3)
L=IU(I,J)
K1=L+K0-1
READ (1,13) (IU(I),I=L,K1)
13 FORMAT (10I3)
11 CONTINUE
10 IF (IT(12),EQ,1) GO TO 17
GO TO 3456
14 WRITE (3,18) NF,NG
18 FORMAT (//5X,11НОШИЬКА: NF=,I5,4H NG=,I5)
IT(12)=1
GO TO 17
6 WRITE (3,19) I,J,NIJ
19 FORMAT (//5X,10НОШИЬКА: I=,I3,3H J=,I3,
*9H DU(I,J)=,I5)
IT(12)=1
17 WRITE (3,21)
21 FORMAT (//5X,26HМАТРИЦА DU НЕ СФОРМИРОВАНА//)
STOP 16
3456 IF (IPR,EQ,0) RETURN

```

```

ПЕЧАТЬ МАТРИЦЫ DU
WRITE(3,100)
100 FORMAT(5X,'МАТРИЦА DU МОЛЕКУЛЫ'/5X)
IL=1
DO 110 IQ=1,N
KOL=0
IF(L=1)
DO 150 IK=IQ,N
IF(IU(IL),EQ,0) GO TO 150
IRAB(IFOL,1)=IK
IRAB(IFOL,2)=IU(IL)
KOL=KOL+1
IF(L=IFOL+1)
150 IL=IL+1
IF(KOL,EQ,0) GO TO 110
WRITE(3,160) IQ,(IRAB(K,1),IRAB(K,2),K=1,KOL)
160 FORMAT(2X/1X,'СТРОКА',I3,3X,5(I6,1X,'DU(I,J)=' ,I3)/
*(1X,5(I6,1X,'DU(I,J)=' ,I3)))
110 CONTINUE
WRITE(3,120)
120 FORMAT(2X)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SIMDU(MDUS,KDUS,DUS,MC,KC,C,IU)
COMMON/IT/IT(50),N,NX,NBL,NC,NS(15),OCT(425)
DIMENSION MDUS(160),KDUS(2,800),DUS(800),MC(160),
*KC(640),C(640),IU(12880)
DIMENSION X(50)
INTEGER PO
IF(NRL,EQ,1) GO TO 100
NSUM=NS(1)
N1=1
M1=1
K1=1
DO 9 I=1,NC
MI=MC(I)
K2=K1+MI-1
L1=K1
MDUS(I)=0
DO 7 J=I,NC
MJ=MC(J)
L2=L1+MJ-1
DO 30 II=1,NX
30 X(II)=0,0
DO 5 K=K1,K2
DO 4 L=L1,L2
IF(KC(K)-KC(L)) 2,2,1
1 PO=KC(K)
KO=KC(L)
GO TO 3
2 KO=KC(K)
PO=KC(L)
3 M2=(KO-1)*N+PO-(KO-1)*K0/2
NIJ=IU(M2)
IF(NIJ,EQ,0) GO TO 4
R=1,0

```

```

IF(NIJ,GT,0) GO TO 31
R=-1,0
NIJ=-NIJ
31 X(NIJ)=X(NIJ)+C(K)*C(L)+R
4 CONTINUE
5 CONTINUE
IF(NSUM-J) 10,6,6
6 DO 32 II=1,NX
IF(ABS(X(II)),LE,1E-3) GO TO 32
MDUS(I)=MDUS(I)+1
IF(M1,LE,800) GO TO 33
37 WRITE(3,34)
34 FORMAT(/,5X,25МАТРИЦА DU СЛИШКОМ ВЕЛИКА/
*5X,38УМЕНЬШИТЬ ЧИСЛО ВАРИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ/)
STOP 16
33 KDUS(1,M1)=J
KDUS(2,M1)=II
DUS(M1)=X(II)
M1=M1+1
32 CONTINUE
GO TO 7
10 DO 35 II=1,NX
IF(ABS(X(II)),LE,0,005) GO TO 35
WRITE(3,36) I,J,X(II),II
36 FORMAT(/,5X,37СИММЕТРИЗАЦИЯ DU ДАЛА НЕБЛОЧНОСТЬ, I=,
*13,4H, J=,13,4H, S=,F7,4,3X,8HПАРАМЕТР,14)
STOP 16
35 CONTINUE
7 L1=L1+MJ
IF(NSUM-I) 9,8,9
8 N1=N1+1
NSUM=NSUM+NS(N1)
9 K1=K1+MI
RETURN
100 IFU=1
M1=1
DO 101 I=1,N
MDUS(I)=0
DO 102 J=I,N
NIJ=IU(IFU)
IF(NIJ,EQ,0) GO TO 102
R=1,0
IF(NIJ,GT,0) GO TO 103
R=-1,0
NIJ=-NIJ
103 MDUS(I)=MDUS(I)+1
IF(M1,GT,400) GO TO 37
KDUS(1,M1)=J
KDUS(2,M1)=NIJ
DUS(M1)=R
M1=M1+1
102 IFU=IFU+1
101 CONTINUE
RETURN
END

```

C ПРОГРАММА ОБРАЗ

320

```

COMMON/X/EKSP(100),X(50),DX(50),DDX(50),
*DOWN(50),UP(50),DXMAX,LIMIT,SL,F,SL1,LERR,
*ITFR,NITER,EPS,IPRINT,NTAPE,NBL,NXB,NRFB,
*PARAM,FRB(80),IPAR(2,80)
DIMENSION MDU(80),KDU(2,400),DU(400),
*RRR(16400),A(50,100),DIF(100),NRF(2,150),
*RLS(80,80),RR(6400),B(50,50),C(50,50),
*RP(50),RES(50),U(3500),FORM(80,80),RLT(80,80),
*FRFQ(80),RR1(6400),RR2(6400)
EQUIVALENCE (RRR(1),A(1,1)),(RRR(5001),DIF(1)),
*(RRR(5101),RLS(1,1)),(RR(1),RRR(5101)),
*(RRR(5101),B(1,1)),(RRR(7601),C(1,1)),
*(RRR(10101),RP(1)),(RRR(10151),RES(1)),
*(RRR(1),U(1)),(RRR(3501),FORM(1,1)),(RRR(9901),
*RLT(1,1)),(RRR(16301),FRFQ(1)),(RR1(1),FORM(1,1)),
*(RR2(1),RLT(1,1)),(RRR(12000),MDU(1)),
*(RRR(12100),KDU(1,1)),(RRR(13000),DU(1))
DIMENSION IPAROL(80),SDX(50)
DIMENSION KISP(10),KNAMB(10)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
ISP=1
READ(8'ISP)NBL,NX,NEF,LIMIT
*,J,IPAROL
IF(J,EQ,1971) GO TO 12
WRITE(3,14)
14 FORMAT(5X/5X,'В ЗОНЕ 1 НЕТ ФАЙЛА ОБРАТНОЙ МЕХАНИЧЕСКО 3
*АДДАЧИ')
STOP 16
12 CONTINUE
READ(8'ISP)(EKSP(I),I=1,NEF)
READ(8'ISP)(X(I),I=1,NX)
IF(LIMIT,NE,0)GO TO 10
READ(8'ISP)(DOWN(I),I=1,NX)
READ(8'ISP)(UP(I),I=1,NX)
10 READ(1,20)NITER,LERR,IPRINT
20 FORMAT(3I3)
READ(1,30)EPS,DXMAX,PARAM
30 FORMAT(3F10,5)
READ(1,31,END=32) MDU
31 FORMAT(80A1)
DO 33 I=1,80
IF(IPAROL(I),EQ,MDU(I)) GO TO 33
WRITE(3,34) IPAROL
34 FORMAT(5X/5X,'ПРОГРАММОЙ PROSA НА ДИСКЕ ЗАПИСАН ПАРОЛЬ:'
*/
*5X,80A1)
WRITE(3,35) MDU
35 FORMAT(5X/5X,'ПРОГРАММЕ ОБРАЗ ПРЕДЛОЖЕН ДРУГОЙ ПАРОЛЬ:'
*5X,80A1)
STOP 16
33 CONTINUE
32 READ(8'6) (SDX(I),I=1,NX)
*,NMOL,KISP,KNAMB
ITFR=1
НАЧАЛО ИТЕРАЦИИ
100 DO 120 I=1,100
DIF(I)=0,
DO 120 J=1,50

```

321

```

120 A(J,I)=0.
    ISP=7
    DO 1000 I=1,NBL
    IF(ITER-1)3,4,3
    4 NRF(1,I)=ISP
    3 READ(8'ISP)NSI,MSI,NXB,NRFB
    LONGU=NSI*(NSI+1)/2
    NMSI=NSI*MSI
    READ(8'ISP)MDU,KDU,DU
    READ(8'ISP)IPAR
    READ(8'ISP)(RR(II),II=1, LONGU)
    READ(8'ISP)(RR(II),II=1,NMSI)
    IF(ITER-1)1,2,1
    2 NRF(2,I)=ISP
    1 READ(8'ISP)FRB
    READ(8'ISP)(RR(II),II=1,NMSI)
140 CALL AFORM(A,DIF,RLS,NX,NEF,NSI,MSI,
    *MDU,KDU,DU)
1000 CONTINUE
    LLI=1
1030 CALL DELX(A,DIF,B,C,RP,RES,NX,NEF)
    WRITE(8'3) (X(II),II=1,NX)
    DO 41 II=1,NX
    41 SDX(II)=SDX(II)+DX(II)
    WRITE(8'6) (SDX(II),II=1,NX)
    *NOL,KISP,KNAMB
    LABEL=1
1050 IF(IPRINT, EQ, 0)GO TO 1110
    WRITE(3,1060)ITER, (X(II),II=1,NX)
1060 FORMAT(5X, 'ИТЕРАЦИЯ', I4//5X, 'ЗНАЧЕНИЯ',
    * ' ВАРЬИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ'/(1X,10F12,4))
    WRITE(3,1070)(DX(II),II=1,NX)
1070 FORMAT(//5X, 'ПОПРАВКИ К ВАРЬИРУЕМЫМ',
    * ' ПАРАМЕТРАМ'/(1X,10F12,5))
    WRITE(3,1080)F,SL1,SL
1080 FORMAT(//5X,3HF =,F12,6,5X,6HL**2 =,F12,6,
    *5X,5HEPS =,F12,6//)
    IF(LERR, EQ, 0) GO TO 1100
    WRITE(3,1090)(DDX(II),II=1,NX)
1090 FORMAT(5X, 'ПОГРЕШНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЯ', 1X,
    * 'ПОПРАВКИ'/(1X,10F12,5))
1100 WRITE(3,1095)
1095 FORMAT(///)
1110 GO TO(1120,333), LABEL
1120 ISP=7
    DO 2000 I=1,NBL
    READ(8'ISP)NSI,MSI,NXB,NRFB
    LONGU=NSI*(NSI+1)/2
    NMSI=NSI*MSI
    READ(8'ISP)MDU,KDU,DU
    READ(8'ISP)IPAR
    READ(8'ISP)(U(II),II=1, LONGU)
    CALL REVU(U,FORM,NSI, LONGU,MDU,KDU,DU)
    ISP=NRF(1,I)
    WRITE(8'ISP)NSI,MSI,NXB,NRFB
    WRITE(8'ISP)MDU,KDU,DU
    WRITE(8'ISP)IPAR
    WRITE(8'ISP)(U(II),II=1, LONGU)
    READ(8'ISP)(RR2(II),II=1,NMSI)

```

```

    ISU=ISP
    READ(8'ISP)FRB
    IF(NXB,GT,0)CALL DSPT(U,RLT,FORM,FREQ,NSI,MSI, LONGU)
    READ(8'ISP)(RR1(II),II=1,NMSI)
    IF(NXB,GT,0)CALL PERMU(FORM,RLT,FREQ,NSI,MSI)
    ISP=ISO
    WRITE(8'ISP)FRB
    WRITE(8'ISP)(RR1(II),II=1,NMSI)
    IF(IPRINT, EQ, 0)GO TO 2000
    WRITE(3,1160)I, (II,FRB(II),II=1,MSI)
1160 FORMAT(5X, 'БЛОК', I5, ' ЧАСТОТЫ',
    * ' КОЛЕБАНИЯ'/(5(5X,I3,F9,2)))
    WRITE(3,1095)
2000 CONTINUE
2210 IF(SL, LE, EPS, OR, ITER, EQ, NITER)GO TO 2250
    IFR=1+ITER
    GO TO 100
2250 IF(IPRINT, EQ, 1) GO TO 4000
    IPRINT=1
    LABEL=2
    GO TO 1050
333 DO 3000 I=1,NBL
    ISP=NRF(1,I)
    READ(8'ISP)NSI,MSI,NXB,NRFB
    ISP=NRF(2,I)
    READ(8'ISP)FRB
    WRITE(3,1160)I, (II,FRB(II),II=1,MSI)
    WRITE(3,1095)
3000 CONTINUE
4000 STOP
    END

```

```

SUBROUTINE AFORM(A,DIF,RLS,NX,NEF,NSI,
    *MSI,MDU,KDU,DU)
    DIMENSION A(NX,NEF),DIF(NEF),RLS(MSI,NSI),
    *MDU(80),KDU(2,400),DU(400)
    COMMON/X/EKSP(100),OCT1(262),NXB,NRFB,PARAM,
    *FRB(80),IPAR(2,80)
    IF(NXB, EQ, 0, OR, NRFB, EQ, 0)RETURN
    DO 300 I=1,NRFB
    JR=IPAR(2,I)
    IK=IPAR(1,I)
    IFF=1
    DO 200 J=1,NSI
    IC=MDU(J)
    IF(IC, EQ, 0) GO TO 200
    DO 100 K=1,IC
    IR=KDU(2,IFE)
    IQ=KDU(1,IFE)
    R=2,0
    IF(J, EQ, IQ)R=1,0
    A(IR,JR)=A(IR,JR)+DU(IFE)*
    *RLS(IK,J)*RLS(IK,IQ)*R
100 IFF=IFE+1
200 CONTINUE
    RO=(EKSP(JR)/1000,0)**2
    FI=(FRB(IK)/1000,0)**2

```

```

DI+(JR)=DIF(JR)+(RO-FI)
300 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE DELX(A,DIF,B,C,RP,RES,NX,NEF)
DIMENSION A(NX,NEF),DIF(NEF),B(NX,NX),
*C(NX,NX),RP(NX),RES(NX)
COMMON /X/EKSP(100),X(50),DX(50),DDX(50),
*DOWN(50),UP(50),DXMAX,LIMIT,SL,F,SL1,LERR,
*ITER,OCT(248)
DIMENSION RAB(50),RAB1(50),L(50),M(50)
CONST=0.005
NUMBC=0
DO 50 I=1,NX
DO 50 J=1,NX
RO=0.
DO 30 IQ=1,NEF
30 RO=RO+A(I,IQ)*A(J,IQ)
B(J,I)=RO
50 CONTINUE
DO 90 I=1,NX
RO=0.
DO 70 J=1,NEF
70 RO=RO+A(I,J)*DIF(J)
90 RAB(I)=RO
DO 98 I=1,NX
S=0.
DO 92 J=1,NX
92 S=S+B(I,J)**2
T=SQRT(S)
IF(T,GE,5E-9)GOTO 98
WRITE(3,95)I
STOP 16
95 FORMAT(15X,13,18H-Я СТРОКА МАТРИЦЫ ,
*НОРМАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯ - НУЛЕВАЯ'/
*15X, 'ЛИБО СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ПАРАМЕТР ОТСУТСТВУЕТ В МАТРИЦЕ
* DI , '/
*15X, 'ЛИБО ВСЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПО ЭТОМУ ПАРАМЕТРУ - НУЛЕВЫЕ')
98 CONTINUE
100 IF(NUMBC,EQ,0)GOTO 140
110 DO 120 I=1,NX
120 B(I,I)=2.0*B(I,I)
140 DO 150 I=1,NX
RP(I)=RAB(I)
DO 150 J=1,NX
150 C(I,J)=B(I,J)
CALL MINV(C,NX,DET,L,M)
IF(ABS(DET),GE,CONST) GO TO 10
IF(ITER,NE,1) GO TO 180
20 WRITE(3,7777)
7777 FORMAT(/5X, 'МАТРИЦА СИСТЕМЫ НОРМАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯ ОСОБЕНН
*АЯ'/
*)
DO 21 I=1,NX
DO 21 J=1,NX
21 C(I,J)=B(I,J) -

```

```

CALL EIGEN(NX,C,RES,KS)
IF(KS,EQ,0) GO TO 22
WRITE(3,23)
23 FORMAT(5X, 'ПРЕВЫШЕНО ЧИСЛО ИТЕРАЦИЯ ПРИ ДИАГОНАЛИЗАЦИИ М
*АТРИЦЫ',
*5X, 'НОРМАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯ')
22 DO 24 I=1,NX
IF(ABS(RES(I)),GT,0.0005) GO TO 24
KS=0
DO 25 J=1,NX
IF(ABS(C(I,J)),LT,0.01) GO TO 25
KS=KS+1
M(KS)=J
RP(KS)=C(I,J)
25 CONTINUE
WRITE(3,26) (M(J),RP(J),J=1,KS)
26 FORMAT(5X/5X, 'МЕЖДУ ДАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ОБНАРУЖЕНА',
*5X, 'ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ С ДАННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ: '/
*10(2X,I2,1X,F7,3))
24 CONTINUE
IQ=NX-1
DO 60 I=1,IQ
KS=I+1
DO 61 J=KS,NX
S=h(J,I)
IF(ABS(S),LT,CONST) GO TO 61
T=h(I,I)/S
DO 62 K=1,NX
F=h(I,K)
S=h(J,K)
IF(ABS(S),GE,CONST) GO TO 63
IF(ABS(F),LT,CONST) GO TO 62
GO TO 61
63 R=h/S
IF(ABS(T-R),GT,CONST) GO TO 61
62 CONTINUE
WRITE(3,64) I,T,J
64 FORMAT(5X, 'ВЫДЕЛЕНА ПРОСТАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМ
*И X',
*I2, 'E10,3,1X',I2)
61 CONTINUE
60 CONTINUE
WRITE(3,65)
65 FORMAT(5X/5X, 'ВНИМАНИЕ !'/
*5X, 'РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ С ОСОБЕННОЙ МАТРИЦЕЙ НОРМАЛ
*ЬНЫХ'/5X,
*УРАВНЕНИЯ НЕ МОЖЕТ БЫТЬ ФИЗИЧЕСКИ УДОВЛЕТВОРИТЕЛЬНЫМ, А
*АЖФ ЕСЛИ'/
*5X, 'ОНО ПОЛУЧЕНО С ПОМОЩЬЮ ДАННОЙ ПРОГРАММЫ')
IF(LERR,NE,0) WRITE(3,66)
66 FORMAT(5X, 'ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ЭТОМ СИЛЬНО ПРЕУМЕНЬШ
*ЕНЫ,')
GO TO 180
10 CONTINUE
DO 52 I=1,NX
S=0.0
DO 51 J=1,NX
51 S=S+C(I,J)*RAB(J)
52 RES(I)=S

```

```

DO 170 I=1,NX
IF(ABS(RES(I)),GT,DXMAX)GOTO 180
170 CONTINUE
GOTO 200
180 NUMBC=1+NUMBC
IF(NUMBC,LT,4)GOTO 110
200 DO 240 I=1,NX
DX(I)=RES(I)
IF(ABS(DX(I)),LE,DXMAX)GOTO 240
DX(I)=DXMAX+(RES(I)/ABS(RES(I)))
240 CONTINUE
IF(LIMIT,NE,0)GOTO 280
DO 260 I=1,NX
IF((X(I)+DX(I)),GT,UP(I))DX(I)=UP(I)-X(I)
IF((X(I)+DX(I)),LT,DOWN(I))DX(I)=
*DOWN(I)-X(I)
260 CONTINUE
280 DO 300 I=1,NX
300 X(I)=X(I)+DX(I)
SL=0.
F=0.
DO 400 I=1,NEF
SL=SL+DIF(I)**2
RO=0.
DO 320 J=1,NX
320 RO=RO+A(J,I)+DX(J)
F=F+(DIF(I)-RO)**2
400 CONTINUE
435 DO 440 I=1,NX
440 DDX(I)=SQRT(ABS(C(I,I))*F/(NEF-NX))
450 IF(ITER,GT,1)GOTO 460
SI1=SL
GOTO 500
460 RO=ABS(SL1-SL)
SI1=SL
SL=RO
500 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE REVU(U,RABU,NSI,LONGU,
*MDU,KDU,DU)
DIMENSION U(LONGU),RABU(NSI,NSI),
*MDU(80),KDU(2,400),DU(400)
COMMON/X/EKSP(100),X(50),DX(50),DDX(50),
*OCT1(112),NXB,NRFB,PARAM,FRB(80),OCT(160)
DIMENSION RAB(100)
LU(I,J)=(I-1)*NSI+J-(I-1)*I/2
KK=1
DO 90 IQ=1,NSI
DO 20 IK=1,NSI
IF(IQ,LE,IK)IL=LU(IQ,IK)
IF(IQ,GT,IK)IL=LU(IK,IQ)
20 RABU(IK,IQ)=U(IL)
90 CONTINUE
IF(NXB,EQ,0) RETURN
IFF=1
DO 400 J=1,NSI

```

```

IC=MDU(J)
IF(IC,EQ,0) GOTO 400
DO 200 K=1,IC
IR=KDU(2,IFE)
IQ=KDU(1,IFE)
RABU(IQ,J)=RABU(IQ,J)+DU(IFE)*
*DX(IR)
RABU(J,IQ)=RABU(IQ,J)
200 IFF=IFE+1
400 CONTINUE
DO 600 IQ=1,NSI
DO 500 IK=1,NSI
IF(IQ,GT,IK) GO TO 500
IL=LU(IQ,IK)
U(IL)=RABU(IK,IQ)
500 CONTINUE
600 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DSPT(U,LT,FORM,FRNEW,NSI,MSI,LU)
DIMENSION U(LU),LT(MSI,NSI),FORM(MSI,NSI),
*FRNEW(MSI)
DIMENSION RAB(80),EIG(80)
REAL LT
LL(I,J)=(I-1)*NSI+J-(I-1)*I/2
DO 100 IJ=1,MSI
DO 90 IQ=1,NSI
DO 20 IK=1,NSI
IF(IQ,LE,IK) IL=LL(IQ,IK)
IF(IQ,GT,IK) IL=LL(IK,IQ)
20 RAB(IK)=U(IL)
RO=0.
DO 50 IK=1,NSI
50 RO=RO+LT(IJ,IK)*RAB(IK)
90 EIG(IQ)=RO
DO 95 IQ=1,NSI
95 FORM(IJ,IQ)=EIG(IQ)
100 CONTINUE
DO 200 IJ=1,MSI
DO 190 IQ=1,MSI
RO=0.
DO 150 IK=1,NSI
150 RO=RO+LT(IQ,IK)*FORM(IJ,IK)
190 RAB(IQ)=RO
DO 195 IQ=1,MSI
195 FORM(IJ,IQ)=RAB(IQ)
200 CONTINUE
DO 230 IJ=1,80
230 EIG(IJ)=0.
CALL EIGEN(MSI,FORM,EIG,IERR)
IF(IERR,EQ,0) GO TO 250
WRITE(3,240)
240 FORMAT(5X,'ПРЕВЫШЕНО ЧИСЛО ИТЕРАЦИЙ',
* ' ПРИ ДИАГОНАЛИЗАЦИИ'//)
250 DO 260 IJ=1,MSI
IF(EIG(IJ),GE,0,0) GO TO 260

```

```

EIG(IJ)=ABS(EIG(IJ))
IF(EIG(IJ),LT,0,0005) GO TO 260
WRITE(3,1)
1 FORMAT(5X/5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ U СТАЛО ОТРИЦАТЕ
*ЛЬНЫМ'/
*5X,'УМЕНЬШИТЬ ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ В ПРОГРАММЕ PR
*OSA ИЛИ'/
*5X,'ПАРАМЕТР DMAX В ПРОГРАММЕ ОБРАЗ И ПОВТОРИТЬ ОБРАЩЕН
*ИЕ'/
*5X,'К ПРОГРАММАМ PROSA И ОБРАЗ')
STOP 16
260 FRNEW(IJ)=SQRT(EIG(IJ))*1000,0
DO 500 IJ=1,NSI
DO 400 IQ=1,MSI
RO=0.
DO 300 IK=1,MSI
300 RO=RO+LT(IK,IJ)*FORM(IQ,IK)
400 RAB(IQ)=RO
DO 450 IK=1,MSI
450 LT(IK,IJ)=RAB(IK)
500 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PERMU(FOLD,FNEW,FRNEW,NSI,MSI)
DIMENSION FOLD(MSI,NSI),FNEW(MSI,NSI),
*FRNEW(MSI)
COMMON/X/OCT1(364),PARAM,FROLD(80),OCT(160)
DO 500 J=1,MSI
DIST=10000,0
IG=0
DO 400 IQ=1,MSI
IF(FRNEW(IQ),EQ,0,0) GO TO 200
IF(ABS(FROLD(J)-FRNEW(IQ)),GT,PARAM) GO TO 200
FI=0.
FID=0.
DO 300 K=1,NSI
FID=FI+(FOLD(J,K)+FNEW(IQ,K))*2
300 FI=FI+(FOLD(J,K)-FNEW(IQ,K))*2
IF(FID,LT,FI)FI=FID
IF(FI,GE,DIST) GO TO 200
DIST=FI
IG=IQ
200 CONTINUE
400 CONTINUE
IF(IG,NE,0) GO TO 1
WRITE(3,2) J,FROLD(J),PARAM
2 FORMAT(/5X,I2,'-В ЧАСТОТЕ',F9,2,' НЕТ СООТВЕТСТВИЯ В ПРЕ
*ДЕЛАХ',
*' PARAM=',F10,5/5X,'УВЕЛИЧИТЬ PARAM И ПОВТОРИТЬ ОБРАЩЕНИЕ
*К PROSA',
*2X,'И ОБРАЗ')
STOP 16
1 CONTINUE
FROLD(J)=FRNEW(IG)
FRNEW(IG)=0.
DO 450 IQ=1,NSI

```

```

450 FOLD(J,IQ)=FNEW(IG,IQ)
500 CONTINUE
RETURN
END

```

C
C ПРОГРАММА РОЕЗА

```

COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON/X/IT(50),NA,N,NNK,NQ,NX,
*EKSP(100),X(50),DOWN(50),UP(50),IPAR(2,160),
*RMIU(52),MMIU(52),KMIU(600),RDMIU(600),
*MDX(52),KDX(2,600),IDMDX(52),RINT(160),
*SIGMA(52),DMDQ(3,160),E(3,52),NUMBA(2,52),
*NLO(52),FORM(160),
*EM(3,160),SLEK(3,52),SDR(3,52),PMC(3,52),
*ROP(3),RAB(3,160),DADX(3,50,90)
DIMENSION INNK(6)
DEFINE FILE B(10500,400,L,ISP)
READ(1,10)NMOL,NX,NEJ,LIMIT
10 FORMAT(4I3)
READ(1,20)(EKSP(I),I=1,NEJ)
20 FORMAT(10F8,4)
READ(1,20)(X(I),I=1,NX)
IF(LIMIT,NE,0) GO TO 40
READ(1,20)(DOWN(I),I=1,NX)
READ(1,20)(UP(I),I=1,NX)
40 ISU=5
IX=1792
50 DO 6000 LMOL=1,NMOL
CALL ADRES
READ(8*ISP) NRM
ISP=NRM(1)
READ(8*ISP) IT
N=IT(9)
NQ=IT(4)
NA=IT(2)
READ(1,10)NRIM
READ(1,70)(IPAR(1,I),IPAR(2,I),I=1,NRIM)
70 FORMAT(10I3)
CALL MATDM
ISP=NRM(18)
READ(8*ISP)RMIU,MMIU,KMIU,RDMIU
ISP=NRM(19)
READ(8*ISP)NNK,RINT,DMDQ,E,NUMBA,EM,NLO
INNK(LMOL)=NNK
IF(ISU+6*NNK+2*NRIM,GT,IX) GO TO 3
WRITE(8*ISU)N,NNK,NQ,NRIM,E,MMIU,KMIU,
*RDMIU,IPAR,RMIU,IDMDX,MDX,KDX
ISU=ISP
NN=NRM(15)
DO 100 I=1,NNK
READ(8*NN)(FORM(J),J=1,N)
NN=ISP
WRITE(8*ISU) FORM
ISU=ISP
100 CONTINUE
NN=NRM(15)

```

```

DO 200 I=1,NNK
READ(8,'NN')(FORM(J),J=1,N)
NN=ISP
DO 150 J=1,NQ
JK=NLQ(J)
DO 150 K=1,3
150 SLE(K,J)=SIGMA(J)*FORM(JK)*E(K,J)
WRITE(8,'ISO)SLE
ISO=ISP
200 CONTINUE
NN=NRM(17)
DO 400 I=1,NNK
READ(8,'NN)((PMC(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
NN=ISP
DO 300 J=1,NQ
IR=NUMBA(2,J)
JR=NUMBA(1,J)
DO 300 K=1,3
300 SDH(K,J)=SIGMA(J)*(PMC(K,IR)-PMC(K,JR))
WRITE(8,'ISO)SDR
ISO=ISP
400 CONTINUE
DO 410 II1=1,3
DO 410 JJ1=1,50
DO 410 KK1=1,90
410 DAUX(II1,JJ1,KK1)=0,0
NN=NRM(15)
DO 2500 IJK=1,NNK
440 READ(8,'NN')(FORM(JJ),JJ=1,N)
NN=ISP
DO 2000 I=1,NRIM
NFR=IPAR(1,I)
IF(NFR,NE,IJK) GOTO1100
DO 450 J=1,NQ
JK=NLQ(J)
DO 450 K=1,3
450 SLE(K,J)=SIGMA(J)*E(K,J)*FORM(JK)
DO 1000 NOX=1,NX
DO 510 IQ=1,N
DO 510 L=1,3
510 RAK(L,IQ)=0,0
DO 555 IQ=1,N
IFF=1
DO 550 L=1,NQ
IR=MDX(L)
IF(IR,EQ,0) GO TO 545
DO 540 JP=1,IR
JJ=KDX(1,IFE)
NN1=KDX(2,IFE)
IF(NN1,NE,NOX,OR,JP,NE,IQ) GO TO 540
DO 530 K=1,3
530 RAK(K,IQ)=RAB(K,IQ)+E(K,L)
540 IFF=1+IFE
545 CONTINUE
550 CONTINUE
555 CONTINUE
DO 560 L=1,3
560 ROW(L)=0
DO 580 IQ=1,N

```

```

DO 580 L=1,3
580 ROW(L)=ROR(L)+FORM(IQ)*RAB(L,IQ)
DO 590 L=1,3
590 DAUX(L,NOX,I)=ROR(L)
DO 600 L=1,3
600 ROW(L)=0.
DO 620 IQ=1,NQ
IF(IDMDX(IQ),NE,NOX) GO TO 620
DO 610 L=1,3
610 ROW(L)=ROR(L)+SLE(L,IQ)
620 CONTINUE
DO 630 L=1,3
630 DAUX(L,NOX,I)=DADX(L,NOX,I)+ROR(L)
1000 CONTINUE
1100 CONTINUE
2000 CONTINUE
2500 CONTINUE
NN=NRM(17)
DO 4000 IJK=1,NNK
460 READ(8,'NN)((PMC(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
NN=ISP
DO 3500 I=1,NRIM
NFR=IPAR(1,I)
IF(NFR,NE,IJK) GOTO3100
DO 500 J=1,NQ
IR=NUMBA(2,J)
JR=NUMBA(1,J)
DO 500 K=1,3
500 SDH(K,J)=SIGMA(J)*(PMC(K,IR)-PMC(K,JR))
DO 3000 NOX=1,NX
DO 640 L=1,3
640 ROW(L)=0.
DO 670 IQ=1,NQ
IF(IDMDX(IQ),NE,NOX) GO TO 670
DO 650 L=1,3
650 ROW(L)=ROR(L)+SDR(L,IQ)
670 CONTINUE
DO 700 L=1,3
700 DAUX(L,NOX,I)=DADX(L,NOX,I)+ROR(L)
3000 CONTINUE
3100 CONTINUE
3500 CONTINUE
4000 CONTINUE
ISP=ISO
DO 4500 I=1,NRIM
4500 WRITE(8,'ISP)((DADX(L,M,I),L=1,3),M=1,50)
ISO=ISP
6000 CONTINUE
WRITE(8,'1)NMOL,NX,NEJ,LIMIT,INNK,
*EKSP,X,DOWN,UP
STOP
3 WRITE(3,4) LMOL
4 FORMAT(/5X,I3,'-Я МОЛЕКУЛА НЕ ПОМЕЩАЕТСЯ В ФАЙЛ ОБРАТНОЯ
* ЗАДАЧИ')
STOP
END

```



```

70 RO=RO+DIDX(I,J)*DIF(J)
90 RAB(I)=RO
DO48 I=1,NX
S=0,0
DO42J=1,NX
92 S=S+B(I,J)**2
T=SQRT(S)
IF(T,GE,5E-9)GOTO98
WRITE(3,95)I
95 FORMAT(/5X,I3,'-Я СТРОКА МАТРИЦЫ',
* ' НОРМАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯ - НУЛЕВАЯ'//)
STOP
98 CONTINUE
100 IF(NUMBC,EQ,0) GOTO 140
110 DO 120 I=1,NX
120 B(I,I)=2,0*B(I,I)
140 DO150I=1,NX
RP(I)=RAB(I)
RES(I)=RAB(I)
DO150 J=1,NX
150 C(I,J)=B(I,J)
CALL SIMQ(C,RES,NX,KSS)
IF(KSS,EQ,0)GOTO 222
WRITE(3,111)
111 FORMAT(/5X,'МАТРИЦА НОРМАЛЬНЫХ
* 'УРАВНЕНИЯ - ОСОБЕННАЯ'//)
STOP
222 DO170I=1,NX
IF(ABS(RES(I)),GT,DXMAX)GOTO180
170 CONTINUE
GOTO 200
180 NUMBC=1+NUMBC
IF(NUMBC,LT,6)GOTO110
200 DO240 I=1,NX
DX(I)=RES(I)
IF(ABS(DX(I)),LE,DXMAX)GOTO240
DX(I)=DXMAX*(RES(I)/ABS(RES(I)))
240 CONTINUE
IF(LIMIT,NE,0)GOTO280
DO260I=1,NX
IF((X(I)+DX(I)),GT,UP(I))DX(I)=UP(I)-X(I)
IF((X(I)+DX(I)),LT,DOWN(I))DX(I)=DOWN(I)-X(I)
260 CONTINUE
280 DO300I=1,NX
300 X(I)=X(I)+DX(I)
ERR=0,
F=0,
DO400I=1,NEJ
ERR=ERR+DIF(I)**2
RO=0,
DO320J=1,NX
320 RO=RO+DIDX(J,I)*DX(J)
F=F+(DIF(I)-RO)**2
400 CONTINUE
IF(LERR,EQ,0)GOTO 450
DO420I=1,50
L(I)=0
420 M(I)=0
CALL MINV(B,NX,DET,L,M)

```

```

IF(DET,NE,0,0)GOTO435
WRITE(3,444)DET
444 FORMAT(/5X,'ДЕТЕРМИНАНТ МАТРИЦЫ B =',F5,3)
DO432 I=1,NX
432 DD(I)=0,0
GOTO450
435 DO440 I=1,NX
440 DD(I)=SQRT(ABS(B(I,I))*F/(NEJ-NX))
450 RO=ERR1=ERR
ERR1=ERR
ERR=ABS(RO)
RETURN
END

```

```

COMMON/X/EKSP(100),X(50),DOWN(50),UP(50),
*DX(50),DDX(50),RINT(6,160),LMOL,NMOL,
*N,NNK,NQ,DXMAX,LIMIT,ERR,ERR1,F,LERR,ITER,
*RMIU(52),MMIU(52),KMIU(600),RDMIU(600),
*A(3,160),RAB(3,160),E(3,52),SLE(3,52),SDR(3,52),
*FORM(160),IPAR(2,160),MDX(52),KDX(2,600),IDMDX(52),
*DAIX(3,50)
COMMON/Y/INNK(6)
DIMENSION DIDX(50,100),DIF(100),B(50,50),
*C(50,50),RES(50),RP(50)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
DO10I=1,160
DO10J=1,6
10 RINT(J,I)=0,
READ(8,1)NMOL,NX,NEJ,LIMIT,INNK
*,EKSP,X,DOWN,UP
READ(1,20)NITER,LERR,IPRINT
20 FORMAT(3I3)
READ(1,30)EPS,DXMAX
30 FORMAT(2F10,5)
ITFR=1
ERR1=0,
НАЧАЛО ИТЕРАЦИИ
C
C
C ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ УСЛОВНЫХ УРАВНЕНИЯ
100 DO120I=1,100
DIF(I)=EKSP(I)
DO120J=1,50
120 DIIX(J,I)=0,
ISP=5
DO1000 LMOL=1,NMOL
130 READ(8,ISP)N,NNK,NQ,NRIM,E,MMIU,KMIU,
*RDMIU,IPAR,RMIU,IDMDX,MDX,KDX
140 DO150I=1,160
DO150J=1,3
A(J,I)=0,
150 RAB(J,I)=0,
IFF=1
DO200IO=1,NQ
IR=MMIU(IO)
IF(IR,EQ,0)GOTO200
DO180J=1,IR
JR=KMIU(IFE)

```

```

DO160K=1,3
160 RA(K, JR)=RAB(K, JR)+E(K, IQ)*RDMIU(IFE)
180 IFF=1+IFE
200 CONTINUE
DO400 J=1, NNK
READ(8'ISP)FORM
DO210 IQ=1, N
DO210 L=1, 3
210 A(L, J)=A(L, J)+RAB(L, IQ)*FORM(IQ)
400 CONTINUE
DO450 J=1, NNK
READ(8'ISP)SLE
DO420 IQ=1, NQ
DO420 L=1, 3
420 A(L, J)=A(L, J)+RMIU(IQ)*SLE(L, IQ)
450 CONTINUE
DO470 J=1, NNK
READ(8'ISP)SDR
DO460 IQ=1, NQ
DO460 L=1, 3
460 A(L, J)=A(L, J)+RMIU(IQ)*SDR(L, IQ)
470 CONTINUE
DO480 J=1, NNK
RINT(LMOL, J)=A(1, J)**2+A(2, J)**2+A(3, J)**2
DO500 J=1, NRIM
READ(8'ISP)((DADX(JZ, LZ), JZ=1, 3), LZ=1, 50)
CALL FDIDX(DIDX, DIF, NX, NEJ, J)
500 CONTINUE
1000 CONTINUE
1030 CALL DELXJ(DIDX, DIF, B, C, RP, RES, NX, NEJ)
ISP=5
DO2000 LMOL=1, NMOL
ISK=ISP
READ(8'ISP)N, NNK, NQ, NRIM, E, MMIU, KMIU,
+RDMIU, IPAR, RMIU, IDMDX, MDX, KDX
1140 DO1150 IQ=1, NQ
IR=IDMDX(IQ)
IF(IR, EQ, 0)GOTO1150
RMIU(IQ)=RMIU(IQ)+DX(IR)
1150 CONTINUE
IFE=1
IFFD=1
DO1250 IQ=1, NQ
IR=MMIU(IQ)
JR=MDX(IQ)
IF(IR, EQ, 0, OR, JR, EQ, 0)GOTO1245
DO1240 L=1, IR
II=KMIU(IFE+L-1)
DO1230 K=1, JR
JJ=KDX(1, IFED+K-1)
KK=KDX(2, IFED+K-1)
IF(II, NE, JJ)GOTO1230
RDMIU(IFE+L-1)=RDMIU(IFE+L-1)+DX(KK)
1230 CONTINUE
1240 CONTINUE
1245 IFF=IFE+IR
IFFD=IFED+JR
1250 CONTINUE
ISP=ISK

```

```

WRITE(8'ISP)N, NNK, NQ, NRIM, E, MMIU, KMIU,
+RDMIU, IPAR, RMIU, IDMDX, MDX, KDX
1340 DO1350 I=1, 160
DO1350 J=1, 3
A(J, I)=0,
1350 RA(K, J, I)=0,
IFE=1
DO1400 IQ=1, NQ
IR=MMIU(IQ)
IF(IR, EQ, 0)GOTO1400
DO1380 J=1, IR
JR=KMIU(IFE)
DO1360 K=1, 3
1360 RA(K, JR)=RAB(K, JR)+E(K, IQ)*RDMIU(IFE)
1380 IFF=1+IFE
1400 CONTINUE
DO1600 J=1, NNK
READ(8'ISP)FORM
1410 DO1420 IQ=1, N
DO1420 L=1, 3
1420 A(L, J)=A(L, J)+RAB(L, IQ)*FORM(IQ)
1600 CONTINUE
DO1650 J=1, NNK
READ(8'ISP)SLE
1615 DO 1620 IQ=1, NQ
DO1620 L=1, 3
1620 A(L, J)=A(L, J)+RMIU(IQ)*SLE(L, IQ)
1650 CONTINUE
DO1670 J=1, NNK
READ(8'ISP)SDR
1656 DO1660 IQ=1, NQ
DO1660 L=1, 3
1660 A(L, J)=A(L, J)+RMIU(IQ)*SDR(L, IQ)
1670 CONTINUE
DO1680 J=1, NNK
1680 RINT(LMOL, J)=A(1, J)**2+A(2, J)**2+A(3, J)**2
DO1700 J=1, NRIM
READ(8'ISP)((DADX(JZ, LZ), JZ=1, 3), LZ=1, 50)
1700 CONTINUE
2000 CONTINUE
2210 IF(ERR, LE, EPS, OR, ITER, EQ, NITER)GOTO3000
IF(IPRINT, NE, 0)CALL PREOP(NX)
ITER=1+ITER
GOTO 100
3000 CALL PREOP(NX)
STOP
END

```

```

SUBROUTINE PREOP(NX)
COMMON/X/EKSP(100), X(50), OCT1(100),
+DX(50), DD(50), RINT(6, 160), LMOL, NMOL,
+N, NNK, NQ, DXMAX, LIMIT, ERR, ERR1, F, LERR, ITER,
+OCT(4666)
COMMON/Y/INNK(6)
WRITE(3, 10)ITER
10 FORMAT(//15X, 'ИТЕРАЦИЯ ', I3//)
WRITE(3, 20)(X(J), J=1, NX)

```

```

20 FORMAT(5X, 'ЗНАЧЕНИЯ ВАРЬИРУЕМЫХ ',
* 'ПАРАМЕТРОВ' // (5X, 10F12, 4))
WRITE(3, 30) (DX(J), J=1, NX)
30 FORMAT(//5X, 'ПРИРАЩЕНИЯ К ПАРАМЕТРАМ',
* ' (ДЕЛЬТА X)' // (5X, 10F12, 4))
IF (LERR, EQ, 0) GOTO 50
WRITE(3, 40) (DDX(J), J=1, NX)
40 FORMAT(//5X, 'ПОГРЕШНОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ',
* ' ПРИРАЩЕНИЯ' // (5X, 10F12, 5))
50 WRITE(3, 60) F, ERR1, ERR
60 FORMAT(//5X, 3HF=, F12, 6, 5X, 5HL**2=, F12, 6,
* 5X, 5HEPS =, F12, 6 // 5X, 'РАССЧЕТНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ' //)
DO 200 MOL=1, NMOL
WRITE(3, 70) MOL
70 FORMAT(5X, 'МОЛЕКУЛА ', I2 //)
IJ=INNK(MOL)
90 WRITE(3, 100) (J, RINT(MOL, J), J=1, IJ)
100 FORMAT(5(6X, I3, F9, 4))
WRITE(3, 210)
200 CONTINUE
WRITE(3, 210)
210 FORMAT(//)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FDX(DIDX, DIF, NX, NEJ, J)
DIMENSION DIDX(NX, NEJ), DIF(100)
COMMON /X/ EKSP(100), OCT1(250), RINT(6, 160), LMOL,
* OCT(1315), A(3, 160), OCT3(1108), IPAR(2, 160),
* MDX(52), KDX(2, 600), IDMDX(52), DADX(3, 50)
IEKS=IPAR(2, J)
IEV=IPAR(1, J)
DO 100 IQ=1, NX
DO 100 L=1, 3
DIX(IQ, IEKS)=DIDX(IQ, IEKS)+2, 0*A(L, IEV)*DADX(L, IQ)
100 CONTINUE
DIF(IEKS)=DIF(IEKS)-RINT(LMOL, IEV)
RETURN
END

```

```

C      ПРОГРАММА REBUILD
C
COMMON /NR/ ISP, NRM(25)
COMMON /NR/ NAMB
COMMON /IT/ IT(50) /NS/ NS(30)
COMMON /C/ MC(160), KC(640), C(640)
DEFINE FILE 8(10500, 400, L, ISP)
CALL OPSYS('LOAD', 'REBUILDB')
CALL MODTP
CALL OPSYS('LOAD', 'REBUILDT')
CALL MATRT
CALL OPSYS('LOAD', 'REBUCCOOR')
CALL COORD(1)
IF (IT(3), EQ, 1) GO TO 33
IF (IT(3), EQ, 31415) GO TO 3

```

```

IF (IT(3), GT, 100) GO TO 1
CALL OPSYS('LOAD', 'REBUILDC')
CALL MATRC
GO TO 2
3 CALL OPSYS('LOAD', 'REBUBGU1')
CALL IAFR1
CALL OPSYS('LOAD', 'REBUBGU2')
CALL IAFP2
GO TO 2
1 CALL OPSYS('LOAD', 'REBUAMTC')
CALL AMATC
2 CALL OPSYS('LOAD', 'REBUSIMT')
CALL SIMT
33 KNW=NRM(1)-1
WRITE(8, 'KNR) NRM
WRITE(3, 51) IT(1), NAMB
51 FORMAT(/5X, 'ДОСТРОЕННАЯ МОЛЕКУЛА', I8, ' ЗАПИСАНА В ЗОНЕ',
* I8 /)
WRITE(3, 5) (NRM(I), I=1, 21)
5 FORMAT(/5X, 'НОМЕРА ЗАПИСЕЙ' // 10(3X, I6))
STOP
END

```

```

SUBROUTINE MODTP
DIMENSION RU(160)
EQUIVALENCE (RU(1), INB(40))
DIMENSION NN(20)
EQUIVALENCE (NN(1), INB(20))
COMMON /NR/ ISP, NRM(25), NAME
COMMON /IT/ IT(50)
COMMON /TS/ E(103, 3), MB(160), KB(600), B(600, 3),
* K0, N, NI(4), SIGMA(52), EPS(52), INB(600),
* M0, L1, L2, K1, M1, M2, E1(3), E2(3), I
DIMENSION U(12880), MMIU(52), KMIU(600), RDMIU(600)
* IAT(52), AT(52), COORA(52, 3), ISTQ(80, 10), AMFR(3, 3, 10)
EQUIVALENCE (U(1), IAT(1), COORA(1, 1)),
* (U(53), AT(1)), (U(105), MMIU(1)), (U(157), KMIU(1)),
* (U(757), RDMIU(1))
LU(I, J, N)=(I-1)*N+J+(I-1)*I/2
CALL ADRES
READ(8, 'ISP) NRM
READ(8, 'ISP) IT
NFRM=IT(8)
IF (NFRM, EQ, 0) GO TO 51
READ(8, 'ISP) ISTQ
READ(8, 'ISP) AMFR
51 CONTINUE
ISP=NRM(2)
READ(8, 'ISP) E
ISP=NRM(3)
NA=IT(2)
NQ=IT(4)
N=IT(9)
READ(8, 'ISP) EPS, SIGMA, (MB(I), I=1, N), KB, B
READ(1, 4) NEXM
4 FORMAT(I2)
IF (NEXM, EQ, 0) GO TO 5

```

```

IF(NEXM,LE,NA) GO TO 6
WRITE(3,7) NAME,NA
7 FORMAT(/5X,'МОЛЕКУЛА В ЗОНЕ',I5,2X,'ИМЕЕТ АТОМОВ',I5)
WRITE(3,12) NEXM
12 FORMAT(5X,27НЗАДАНО ЗАМЕНИТЬ МАСС АТОМОВ,I5)
STOP
6 READ(1,8) (IAT(I),AT(I),I=1,NEXM)
8 FORMAT(10(I2,F6,3))
DO 9 I=1,NEXM
IM=IAT(I)
IF(IM,GE,1,AND,IM,LE,NA) GO TO 10
WRITE(3,7) NAME,NA
WRITE(3,11) IM
11 FORMAT(5X,27НЗАДАНО ЗАМЕНИТЬ МАССУ АТОМА,I5)
STOP
10 AM=AT(I)
IF(AM,GT,1,0,AND,AM,LT,1000,0) GO TO 9
WRITE(3,14) IM,AM
14 FORMAT(/5X,5НМАССА,I3,10Н-ГО АТОМА=,F7,3)
STOP
9 EPS(IM)=1,088/AM
5 READ(1,15) (NI(I),I=1,4)
15 FORMAT(4I2)
IF(NQ+NI(1),LE,52) GO TO 16
WRITE(3,17)
17 FORMAT(/5X,5НКООРДИНАТ РАСТЯЖЕНИЯ СВЯЗЕЙ НЕ ДОЛЖНО БЫТЬ
* БОЛЕЕ 52)
STOP
16 IF(N+NI(1)+NI(2)+NI(3)+NI(4),LE,160) GO TO 18
WRITE(3,19)
19 FORMAT(/5X,4НКОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ НЕ ДОЛЖНО БЫТЬ БОЛ
* ЕЕ 160)
STOP
18 K1=2*(NI(1)+NI(2))+3*NI(3)+6*NI(4)
NQAD=NI(1)
IF(K1,EQ,0) GO TO 23
M0=1
KB1=1
DO 100 I=1,N
KB2=MB(I)
IF(KB2,NE,2) GO TO 100
INH(M0)=KB(KB1)
INH(M0+1)=KB(KB1+1)
M0=M0+2
100 KB1=KB1+KB2
M1=M0+K1-1
READ(1,20) (INB(I),I=M0,M1)
20 FORMAT(20I4)
K0=2*NQ+3*(IT(5)+IT(6))+6*IT(7)+1
IF(NI(1),EQ,0) GO TO 21
C ДОСТРОЙКА КООРДИНАТ РАСТЯЖЕНИЯ СВЯЗЕЙ
ISP=NRM(5)
READ(8,ISP) COORA
DO 24 IQ=1,NQAD
N=N+1
KB1=INB(M0)
KB2=INB(M0+1)
IF(KB1,GT,0,AND,KB1,LE,NA,
AND,KB2,GT,0,AND,KB2,LE,NA,

```

```

AND,KB1,NE,KB2) GO TO 25
WRITE(3,26) N,KB1,KB2
26 FORMAT(/5X,I3,36Н-Я КООРДИНАТА, ОШИБКА В НОМЕРЕ, АТОМА,2(
*5X,I4))
STOP
25 NQ=NQ+1
R=0,0
DO 27 I=1,3
E(NQ,I)=COORA(KB2,I)-COORA(KB1,I)
27 R=F(NQ,I)**2+R
R=SQRT(R)
IF(R,GT,0,5) GO TO 28
WRITE(3,29) NQ,R
29 FORMAT(/5X,I3,20Н-Я СВЯЗЬ ИМЕЕТ АЛИНУ,F5,3,3Н А,)
STOP
28 DO 30 I=1,3
E(NQ,I)=E(NQ,I)/R
B(K0,I)=-E(NQ,I)
30 B(K0+1,I)=E(NQ,I)
MB(N)=2
KB(K0)=KB1
KB(K0+1)=KB2
M0=M0+2
K0=K0+2
24 SIGMA(NQ)=1,09/R
IT(4)=NQ
IF(K1=NQAD+2,EQ,0) GO TO 31
C ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ
21 MINB=M0
I1=2*NQAD+1
I2=NI(2)+2*NI(3)+3*NI(4)+6*I1=1
DO 32 I=I1,I2
LS=INB(MINB)
IF(LS,GT,200) GO TO 32
IR=1
IF(LS,LT,0) IR=-1
LS=IABS(LS)
IF(LS,LE,N,AND,MB(LS),EQ,2) GO TO 33
WRITE(3,34) INB(MINB)
34 FORMAT(/5X,30ННЕВЕРНО ЗАДАН НОМЕР КООРДИНАТЫ,I5)
STOP
33 LQ=0
DO 35 IQ=1,LS
IF(MB(IQ),EQ,2) LQ=LQ+1
35 CONTINUE
INH(MINB)=LQ*IR
32 MINB=MINB+1
C ДОСТРОЙКА ОСТАЛЬНЫХ КООРДИНАТ
NI(1)=N
N=N+NI(2)+NI(3)+NI(4)
IF(NI(2),NE,0) CALL BALPH
NGAD=NI(3)
IF(NGAD,EQ,0) GO TO 36
MINB=M0
DO 37 IR=1,NGAD
ME=NQ+IR
R=1,0
LS=INB(MINB)
IF(LS,LT,0) R=-1,0

```

```

LS=IABS(LS)
LQ=INB(MINB+1)
E(ME,1)=E(LS,2)*E(LQ,3)+E(LS,3)*E(LQ,2)
E(ME,2)=E(LS,3)*E(LQ,1)+E(LS,1)*E(LQ,3)
E(ME,3)=E(LS,1)*E(LQ,2)+E(LS,2)*E(LQ,1)
R=M*SQRT(E(ME,1)**2+E(ME,2)**2+E(ME,3)**2)
INF(MINB)=ME
IF(ABS(R),GT,0,005) GO TO 38
WRITE(3,39) LS,LQ
39 ФОРМАТ(/5X,17НВЕКТОРЫ КООРДИНАТ,14,2Н И,14,
*12Н КОЛЛИНЕАРНЫ, /
*5X,52НКООРДИНАТУ ИЗЛОМА ЛИНЕЙНОГО УЧАСТКА ПОСТРОИТЬ НЕЛЬ
*3Я)
STOP
38 DO 40 I=1,3
40 E(ME,I)=E(ME,I)/R
37 MINB=MINB+3
CALL BGAMM
36 IF(NI(4),NE,0) CALL BHI
31 IF(NFRM,NE,0)
*IT(NFRM+40)=IT(NFRM+40)+NQAD+NI(2)+NI(3)+NI(4)
23 NAME1=NAME
DO 1 I=1,20
1 NN(I)=NRM(I)
CALL ADRES
N1=IT(9)
IT(9)=N
IT(5)=IT(5)+NI(2)+NI(3)
IT(7)=IT(7)+NI(4)
CALL SCALA
C РАСШИРЕНИЕ МАТРИЦЫ U
NU=N1*(N1+1)/2
ISP=NN(10)
READ(8'ISP) (U(I),I=1,NU)
NU=N*(N+1)/2
IF(N1,EQ,N) GO TO 42
I1=LU(N1+1,N1+1,N)
DO 43 I=I1,NU1
43 U(I)=0,0
DO 44 I=1,N1
I1=N1+1-I
L1=LU(I1,I1,N1)
L2=LU(I1,I1,N)
LI=L1
DO 104 J=I1,N1
RU(J)=U(LI)
104 LI=LI+1
DO 45 J=I1,N
IF(J,LE,N1) U(L2)=RU(J)
IF(J,GT,N1) U(L2)=0,0
45 L2=L2+1
44 CONTINUE
WRITE(3,60)
60 ФОРМАТ(/5X,30НМАТРИЦА U СФОРМИРОВАНА, НО ВСЕ/
*5X,37НДИАГОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ДОСТРОЕННЫХ/
*5X,34НКООРДИНАТ РАВНЫ НУЛЮ, ЭТИ ЭЛЕМЕНТЫ/
*5X,23НВЕВЕСТИ ПРОГРАММОЯ FORMU)
42 CONTINUE
NRM(10)=-NRM(10)

```

```

ISP=NRM(10)
WRITE(8'ISP) (U(I),I=1,NU1)
C ПЕРЕПИСКА МЮ
ISP=NN(18)
READ(8'ISP) AT,MMIU,KMIU,RDMIU
IF(NQAD,EQ,0) GO TO 105
LI=NQ-NQAD+1
DO 106 I=LI,NQ
AT(I)=0,0
106 MMIU(I)=0
105 CONTINUE
NRM(18)=-NRM(18)
ISP=NRM(18)
WRITE(8'ISP) AT,MMIU,KMIU,RDMIU
ISP=NRM(1)
WRITE(8'ISP) IT
IF(NFRM,EQ,0) GO TO 52
WRITE(8'ISP) ISTO
WRITE(8'ISP) AMFR
52 CONTINUE
ISP=NRM(2)
WRITE(8'ISP) E
ISP=NRM(3)
WRITE(8'ISP) EPS,SIGMA,(MB(I),I=1,N),KB,B
RETURN
END

```

C ПРОГРАММА DIVISION

```

C
COMMON /IT/ IT(50),N,IM,I11,I22,I12,NT,KF,LF,NK,NL
COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
READ(8'ISP) NRM
READ(8'ISP) IT
NFK=IT(8)
IF(NFR,GE,2) GO TO 2
WRITE(3,3) NAME
3 ФОРМАТ(16НОМОЛЕКУЛА В ЗОНЕ,15,НЕ СЧИТА ИЗ ФРАГМЕНТОВ')
STOP
2 N=IT(9)
NT=N*(N+1)/2
DATA IT11,IT22,IU11,IU22,IT12,IU12
+/66,100,199,233,1,134/
KF=0
LF=N
ID=N
K=0
IM=NFR-1
DO 4 I=1,IM
K=K+IT(I+40)
L=N-K
IDL=IABS(K-L)
IF(K,GT,80) GO TO 5
IF(IDL-ID,GT,0) GO TO 5
ID=IDL
KF=K

```

```

4 LF=L
5 IF(LF,LE,80) GO TO 6
WRITE(3,7) (IT(I+40),I=1,NFR)
7 FORMAT(/,5X,41Последовательность фрагментов с порядками
*/
*10(4X,I2),5X/
*45НЕЛЬЗЯ РАЗДЕЛИТЬ НА ДВА КУСКА ДО 80 КООРДИНАТ)
STOP
6 NK=KF*(KF+1)/2
NL=LF*(LF+1)/2
ISP=NRM(4)
I11=IT11
I22=IT22
IT12=IT12
CALL QBVP1
ISP=NRM(10)
IU11=IU11
I22=IU22
IU12=IU12
CALL QBVP1
STOP
END

```

```

SUBROUTINE QBVP1
COMMON/NR/ISP,NRM(25)
COMMON /IT/IT(50),N,IM,IT11,IT22,IT12,NT,KF,LF,NK,NL
DIMENSION T(12880),T12(80,80),T1(3240)
EQUIVALENCE (T1(1),T12(1,1))
READ(8'ISP) (T(I),I=1,NT)
DO 1 I=1,KF
L=(I-1)*N+KF+1-(I-1)*I/2
DO 2 J=1,LF
T12(I,J)=T(L)
2 L=L+1
1 CONTINUE
ISP=IT12
WRITE(8'ISP) KF,LF
WRITE(8'ISP) ((T12(I,J),J=1,LF),I=1,KF)
K=1
DO 3 I=1,KF
L=(I-1)*N+I-(I-1)*I/2
DO 4 J=1,KF
T1(K)=T(L)
K=K+1
4 L=L+1
3 CONTINUE
ISP=IT11
WRITE(8'ISP) KF,NK
WRITE(8'ISP) (T1(I),I=1,NK)
K=KF*N+KF+1-(KF+1)*KF/2
L=K+NL-1
ISP=IT22
WRITE(8'ISP) LF,NL
WRITE(8'ISP) (T(I),I=K,L)
RETURN
END

```

С ПРОГРАММА POCUS

```

COMMON/NR/ISP,NRM(25),NAME
DIMENSION SIGMA(52)
COMMON/L/MS(3),NS(3),IL,LAMB(3,80)
REAL LAMB
COMMON /IT/IT(50),R,DTAY(80),DCT(81)
COMMON /T/T(3240)
DIMENSION BD(80,80),FORM(80,80)
COMMON /A/ISR(80),ISL(80),NSR,NSL,N3,NL
DIMENSION MB(160),KB(600),B(600,3),EPS(52)
EQUIVALENCE (MB(1),T(1)),(KB(1),T(161)),(B(1,1),T(761)),
*(EPS(1),T(2561)),(BD(1,1),BDR(1))
DIMENSION FRQ(160),BDR(6400),PMC(3,52)
DIMENSION IT11(3),IU11(3),IRZ(3)
DEFINE FILE 8(10500,400,L,ISP)
CALL ADRES
READ(8'ISP) NRM
READ(1,5) CONST
5 FORMAT(F5,3)
DATA IT11,IU11,IRZ
*/66,100,715,199,233,749,267,427,783/
DO 1 IL=1,2
ITP=IT11(IL)
IUQ=IU11(IL)
ILP=IRZ(IL)
1 CALL DIAG(ITP,IUQ,ILP,BD,FORM)
WRITE(3,101) NS(1),NS(2)
201 FORMAT(5X,ПОРЯКИ БЛОКОВ 0-ГО ПРИБЛИЖЕНИЯ:!,215)
DO 200 IL=1,2
M1=MS(IL)
DO 201 I=1,M1
R=LAMB(IL,I)
201 FRQ(I)=SORT(R)*1000,0
WRITE(3,202)
202 FORMAT(3X)
WRITE(3,203) IL
203 FORMAT(5X,ЧАСТОТЫ 0-ГО ПРИБЛИЖЕНИЯ В БЛОКЕ',I4)
WRITE(3,202)
WRITE(3,204) (I,FRQ(I),I=1,M1)
204 FORMAT(10(I3,F7,1))
200 CONTINUE
READ(8'1) KF,LF
READ(8'ISP) ((BD(I,J),J=1,LF),I=1,KF)
M1=MS(1)
ISP=IRZ(1)+M1
CALL PROD1(BD,FORM)
M2=MS(2)
ISP=IRZ(2)+M2
CALL PROD2(BD,FORM)
ISP=587
WRITE(8'ISP) ((BD(I,J),J=1,M2),I=1,M1)
READ(8'135) ((BD(I,J),J=1,LF),I=1,KF)
ISP=IRZ(1)
CALL PROD1(BD,FORM)
ISP=IRZ(2)
CALL PROD2(BD,FORM)

```

```

ISP=651
WRITE(8,ISP) ((BD(I,J),J=1,M2),I=1,M1)
ISP=587
READ(8,ISP) ((FORM(I,J),J=1,M2),I=1,M1)
6 R=CONST
DO 4 I=1,80
  ISW(I)=0
4 ISI(I)=0
  NSW=0
  NSL=0
  DO 7 I=1,M1
    DO 7 J=1,M2
      IF(ABS(BD(I,J)),LT,R,AND,
*ABS(FORM(I,J)),LT,R) GO TO 7
      IF(ISR(I),EQ,0) NSR=NSR+1
      ISW(I)=1
      IF(NSR,LE,40) GO TO 8
      CONST=CONST+2
      GO TO 6
8 IF(ISL(J),EQ,0) NSL=NSL+1
  ISI(J)=1
  IF(NSL,LE,40) GO TO 7
  CONST=CONST+2
  GO TO 6
7 CONTINUE
  WRITE(3,202)
  WRITE(3,100) R,NSR,NSL
100 FORMAT(/5X,19HPOPOT ДИСКРИМИНАЦИИ, F6,3,2I6)
  L=0
  DO 205 I=1,M1
    IF(ISR(I),EQ,0) GO TO 205
    L=L+1
    MB(L)=I
205 CONTINUE
  WRITE(3,206)
206 FORMAT(1H0,'НОМЕРА ЧАСТОТ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ:')
  WRITE(3,102)
102 FORMAT(1H0,'В 1-М БЛОКЕ')
  WRITE(3,202)
  WRITE(3,207) (MB(I),I=1,NSR)
207 FORMAT(20I5)
  L=0
  DO 208 I=1,M2
    IF(ISL(I),EQ,0) GO TO 208
    L=L+1
    MB(L)=I
208 CONTINUE
  WRITE(3,103)
103 FORMAT(1H0,'ВО 2-М БЛОКЕ')
  WRITE(3,202)
  WRITE(3,207) (MB(I),I=1,NSL)
  N3=NSR+NSL
  NL=N3*(N3+1)/2
  ITP=IT11(3)
  CALL TU3(FORM,ITP,M1,M2,1)
  IUQ=IU11(3)
  CALL TU3(BD,IUQ,M1,M2,2)
  ILP=IRZ(3)
  IL=3

```

```

CALL DIAG(ITP,IUQ,ILP,RD,FORM)
M3=MS(3)
DO 209 I=1,M3
  R=LAMB(3,I)
209 FRQ(I)=SQRT(R)*1000,0
  WRITE(3,210)
210 FORMAT(1H0,'УТОЧНЕННЫЕ ЧАСТОТЫ:')
  WRITE(3,202)
  WRITE(3,204) (I,FRQ(I),I=1,M3)
  ISP=NRM(1)
  READ(8,ISP) IT
  NA=IT(2)
  NQ=IT(4)
  N=IT(9)
  ISP=NRM(3)
  READ(8,ISP) EPS,SIGMA,(MB(I),I=1,N),KB,B
  NRM(9)=IABS(NRM(9))
  ISP=NRM(9)
  NNK=MS(1)+MS(2)-NSR-NSL+MS(3)
  WRITE(8,ISP) NNK,(EPS(I),I=1,15),FRQ
  L=0
  DO 10 I=1,M1
    IF(ISR(I),NE,0) GO TO 10
    L=L+1
    FRQ(L)=LAMB(1,I)
10 CONTINUE
  DO 11 I=1,M2
    IF(ISL(I),NE,0) GO TO 11
    L=L+1
    FRQ(L)=LAMB(2,I)
11 CONTINUE
  DO 12 I=1,M3
    L=L+1
12 FRQ(L)=LAMB(3,I)
    NRM(14)=IABS(NRM(14))
    ISP=NRM(14)
    DO 13 I=1,NNK
      R=FRQ(I)
13 FRQ(I)=SQRT(R)*1000,0
      WRITE(8,ISP) (FRQ(I),I=1,NNK)
      WRITE(3,211)
211 FORMAT(1H0,'ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЯ:')
      WRITE(3,202)
      WRITE(3,104) (FRQ(I),I=1,NNK)
104 FORMAT(10(3X,F7,1))
      NRM(15)=IABS(NRM(15))
      ISP=NRM(15)
      CALL LP(BD,FORM,FRQ,M1,M2,M3,KF,N,1)
      NRM(16)=IABS(NRM(16))
      ISP=NRM(16)
      CALL LP(BD,FORM,FRQ,M1,M2,M3,KF,N,2)
      ISO=NRM(16)
      NRM(17)=IABS(NRM(17))
      IS2=NRM(17)
      IFFC=1
      ICC=1
      DO 5050 I=1,N
        ICC1=MB(IFEC)
      DO 5030 J=1,ICC1

```



```

DO 5030 K=1,3
IR=ICC+J-1
IR1=KB(IR)
B(IR,K)=B(IR,K)*EPS(IR1)
5030 CONTINUE
IC(=ICC+MB(IFEC)
IFFC=IFEC+1
5050 CONTINUE
DO 6000 I=1,NNK
READ(8'ISO) (BDR(II),II=1,N)
IS(=ISP
DO 5100 J=1,3
DO 5100 K=1,52
5100 PMC(J,K)=0,0
IFFC=1
IC(=1
DO 5400 J=1,N
IC(1=MB(IFEC)
DO 5150 IQ=1,ICC1
DO 5150 K=1,3
IRK=ICC+IQ-1
IR=KB(IRR)
PML(K,IR)=PMC(K,IR)+B(IRR,K)+BDR(J)
5150 CONTINUE
IC(=ICC+MB(IFEC)
IFFC=IFEC+1
5400 CONTINUE
WRITE(8'IS2) ((PMC(II,KK),II=1,3),KK=1,NA)
IS2=ISP
6000 CONTINUE
ISP=NRM(1)-1
WRITE(8'ISP) NRM
STOP
END

```

```

SUBROUTINE DIAG(ITP,IUO,ILP,BD,FORM)
COMMON/NR/ISP
COMMON /T/TP(3240)
DIMENSION BD(80,80),FORM(80,80),RAB(80)
COMMON /L/MS(3),NS(3),IL,LAMB(3,80)
REAL LAMB
COMMON /IT/IT(50),C,HTAY(80),OCT(81)
ISP=ITP
READ(8'ISP) NF,NK
NS(IL)=NF
READ(8'ISP) (TP(I),I=1,NK)
MF=NF
CALL DIGT(BD,NF,MF)
MF=MS(IL)
IF(NF,EQ,MF) GO TO 7
MN=MF*NF
CALL DENS(BD,MN,NF,MF)
7 ISP=IUO+1
READ(8'ISP) (TP(I),I=1,NK)
ISP=ILP
CALL DIGU(FORM,BD,NF,MF)
DO 350 JJ=1,MF

```

```

CALL FORMA(FORM,BD,RAB,NF,MF,JJ)
350 WRITE(8'ISP) (RAB(I),I=1,NF)
CALL PPULS(BD,NF,MF)
DO 400 JJ=1,MF
CALL FORMA(FORM,BD,RAB,NF,MF,JJ)
400 WRITE(8'ISP) (RAB(I),I=1,NF)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE DENS(BDR,MN,NF,MF)
DIMENSION BDR(MN)
II=1
JJ=1
IQ=NF-MF
DO 5 III=1,NF
DO 4 JJJ=1,MF
BDR(II)=BDR(JJJ)
II=II+1
4 JJ=JJ+1
DO 2 JJJ=1,IQ
2 JJ=JJ+1
5 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PPULS(BD,N,MS)
DIMENSION BD(MS,N)
COMMON/IT/IT(50),C,TAU(80)
DO 100 IJ=1,N
DO 50 IQ=1,MS
R=TAU(IQ)**2
50 BD(IQ,IJ)=BD(IQ,IJ)/R
100 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PROD1(BD,FORM)
DIMENSION BD(80,80),FORM(80,80)
COMMON /IT/IT(50),R,HTAY(80),RAB(81)
COMMON /L/MS(3),NS(3),IL,LAMB(3,80)
COMMON/NR/ISP
M=MS(1)
N=NS(1)
L=NS(2)
DO 1 IQ=1,M
READ(8'ISP) (RAB(I),I=1,N)
DO 2 JQ=1,L
R=0,0
DO 3 I=1,N
3 R=RAB(I)*BD(I,JQ)+R
2 FORM(IQ,JQ)=R
1 CONTINUE
RETURN

```

END

```
SUBROUTINE PROD2(BD,FORM)
COMMON/NR/ ISP
DIMENSION BD(80,80),FORM(80,80)
COMMON /IT/IT(50),R,MTAY(80),RAB(81)
COMMON /L/MS(3),NS(3),IL,LAMB(3,80)
M1=MS(1)
M2=MS(2)
L=NS(2)
DO 1 J0=1,M2
READ(8'ISP) (RAB(I),I=1,L)
DO 2 IQ=1,M1
R=0,0
DO 3 I=1,L
3 R=R+FORM(IQ,I)*RAB(I)
2 BD(IQ,J0)=R
1 CONTINUE
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE TU3(BD,ITP,M1,M2,IND)
COMMON/NR/ ISP
COMMON /T/T(3240)/A/ISR(80),ISL(80),NSR,NSL,N,NL
COMMON /L/MS(3),NS(3),IL,LAMB(3,80)
DIMENSION BD(80,80)
REAL LAMB
LU(I,J)=(I+1)*N+J*(I-1)*I/2
DO 10 I=1,NL
10 T(I)=0,0
I=0
DO 11 IQ=1,M1
IF(ISR(IQ),EQ,0) GO TO 11
I=I+1
L=LU(I,I)
T(L)=1,0
IF(IND,EQ,2) T(L)=LAMB(1,IQ)
J=NSR
DO 12 JQ=1,M2
IF(ISL(JQ),EQ,0) GO TO 12
J=J+1
L=LU(I,J)
T(L)=BD(IQ,JQ)
12 CONTINUE
11 CONTINUE
J=NSR
DO 13 JQ=1,M2
IF(ISL(JQ),EQ,0) GO TO 13
J=J+1
L=LU(J,J)
T(L)=1,0
IF(IND,EQ,2) T(L)=LAMB(2,JQ)
13 CONTINUE
ISP=ITP
WRITE(8'ISP) N,NL
```

350

```
WRITE(8'ISP) (T(I),I=1,NL)
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE LP(BD,FORM,FRQ,M1,M2,M3,KF,N,IND)
DIMENSION BD(80,80),FORM(80,80),FRQ(160)
COMMON/NR/ ISP
COMMON /A/ISR(80),ISL(80),NSR,NSL,N3,NL
IS0=ISP
IS2=267
IF(IND,EQ,1) GO TO 1
IS2=IS2+M1
1 L=0
DO 15 I=1,N
15 FRQ(I)=0,0
DO 13 I=1,M1
IF(ISR(I),NE,0) GO TO 14
READ(8'IS2) (FRQ(J),J=1,KF)
IS2=ISP
WRITE(8'IS0) (FRQ(J),J=1,N)
IS0=ISP
GO TO 13
14 L=L+1
READ(8'IS2) (BD(J,L),J=1,KF)
IS2=ISP
13 CONTINUE
LF=N-KF
LQ=NSR+1
J1=KF+1
IS2=427
DO 18 I=1,N
18 FRQ(I)=0,0
IF(IND,EQ,1) GO TO 3
IS2=IS2+M2
3 DO 17 I=1,M2
IF(ISL(I),NE,0) GO TO 19
READ(8'IS2) (FRQ(J),J=J1,N)
IS2=ISP
WRITE(8'IS0) (FRQ(J),J=1,N)
IS0=ISP
GO TO 17
19 L=L+1
READ(8'IS2) (BD(J,L),J=1,LF)
IS2=ISP
17 CONTINUE
ISP=783
IF(IND,EQ,1) GO TO 5
ISP=ISP+M3
5 DO 20 I=1,M3
20 READ(8'ISP) (FORM(J,I),J=1,N3)
DO 21 J=1,M3
DO 22 I=1,KF
R=0,0
DO 23 IQ=1,NSR
23 R=R+BD(I,IQ)+FORM(IQ,J)
22 FRQ(I)=R
DO 24 I=1,LF
```

351

```

R=0,0
DO 25 IQ=LQ,N3
25 R=R+BD(I,IQ)*FORM(IQ,J)
II=I+KF
24 FRU(II)=R
WRITE(8,'ISO) (FRQ(L),L=1,N)
21 IS'=ISP
RETURN
ENI'

```

```

SUBROUTINE DIGT(BD,NSI,MSI)
DIMENSION BD(NSI,MSI),EIG(100)
COMMON/T/T(3240)
COMMON/L/MS(3),NS(3),J,LAMB(3,80)
COMMON/IT/IT(50),C,TAY(80),OCT(81)
KK=1
MM=1
DO 20 II=1,NSI
DO 10 JJ=MM,NSI
R=T(KK)
BD(II,JJ)=R
BD(JJ,II)=R
10 KK=KK+1
20 MM=MM+1
DO 30 II=1,100
30 EIG(II)=0
CALL EIGEN(NSI,BD,EIG,IERR)
IF(IERR,EQ,0) GO TO 50
WRITE(3,40) J
40 FORMAT(5X,'ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО
* ИТЕРАЦИЯ ПРИ ДИАГ-НИ',I3,'-ГО БЛОКА МАТРИЦЫ T'//)
50 MM=NSI
DO 100 JJ=1,NSI
IF(ABS(EIG(JJ)),LT,0,005) MM=MM+1
100 CONTINUE
MS(J)=MM
JJ=1
DO 400 KK=1,NSI
IF(ABS(EIG(KK)),LT,0,005) GO TO 400
RAB=EIG(KK)
IF(RAB,GT,0,0) GO TO 700
WRITE(3,710) J,RAB
710 FORMAT(5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ T
* ОТРИЦАТЕЛЬНО В БЛОКЕ',I3,5X,F7,4)
STOP
700 RAB=SQRT(RAB)
TAY(JJ)=RAB
DO 300 IQ=1,NSI
300 BD(JJ,IQ)=BD(KK,IQ)*RAB
JJ=JJ+1
400 CONTINUE
RETURN
ENI'

```

```

SUBROUTINE DIGU(FORM,BD,NSI,MSI)

```

```

DIMENSION FORM(MSI,NSI),BD(MSI,NSI)
COMMON/T/US(3240)
COMMON/L/MS(3),NS(3),J,LAMB(3,80)
COMMON/IT/IT(50),C,TAY(80),OCT(81)
DIMENSION RAB(80),EIG(100)
REAL LAMB
LU(I,J)=(I-1)*NSI+J-(I-1)*I/2
DO 100 IJ=1,MSI
DO 90 IQ=1,NSI
DO 20 IK=1,NSI
IF(IQ,LE,IK) IL=LU(IQ,IK)
IF(IQ,GT,IK) IL=LU(IK,IQ)
20 RAB(IK)=US(IL)
PO=0,0
DO 50 IK=1,NSI
50 PO=PO+BD(IJ,IK)*RAB(IK)
90 EIG(IQ)=PO
DO 95 IQ=1,NSI
95 FORM(IJ,IQ)=EIG(IQ)
100 CONTINUE
DO 200 IJ=1,MSI
DO 190 IQ=1,MSI
PO=0,0
DO 150 IK=1,NSI
150 PO=PO+BD(IQ,IK)*FORM(IJ,IK)
190 RAB(IQ)=PO
DO 195 IQ=1,MSI
195 FORM(IJ,IQ)=RAB(IQ)
200 CONTINUE
DO 230 IJ=1,100
230 EIG(IJ)=0,0
CALL EIGEN(MSI,FORM,EIG,IERR)
IF(IERR,EQ,0) GO TO 250
WRITE(3,240) J
240 FORMAT(5X,'ПРЕВЫШЕНО ДОПУСТИМОЕ ЧИСЛО
* ИТЕРАЦИЯ ПРИ ДИАГОНАЛИЗАЦИИ',I3,'-ГО БЛОКА
* МАТРИЦЫ U'//)
250 DO 260 IJ=1,MSI
AABV=EIG(IJ)
IF(AABV,GE,0,0) GO TO 261
WRITE(3,262) J,AABV
262 FORMAT(5X,'СОБСТВЕННОЕ ЧИСЛО МАТРИЦЫ U
* ОТРИЦАТЕЛЬНО В БЛОКЕ',I3,5X,F7,4)
STOP
261 LAMB(J,IJ)=AABV
260 CONTINUE
RETURN
ENI'

```

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
I. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	
Глава 1	
Разделение видов движений в молекуле и колебательное уравнение	7
§ 1.1. Виды ядерных движений в молекуле	7
§ 1.2. Вид оператора кинетической энергии для колебательных движений ядер многоатомной молекулы	10
Глава 2	
Общие вопросы теории колебательных спектров многоатомных молекул	13
§ 2.1. Колебательные уровни энергии и систематика переходов	13
§ 2.2. Симметрия колебаний многоатомных молекул	18
§ 2.3. Решение задачи об ангармонических колебаниях и колебаниях большой амплитуды	21
Глава 3	
Матрица кинематических коэффициентов и ее свойства	24
§ 3.1. Выбор естественных колебательных координат	24
§ 3.2. Выражение кинетической энергии в естественных колебательных координатах и кинематические коэффициенты	26
§ 3.3. Свойства элементов матрицы кинематических коэффициентов	36
§ 3.4. Вычисление смещений атомов из положений равновесия	38
§ 3.5. Алгоритм вычисления поправок на кинематическую ангармоничность	39
Глава 4	
Свойства силовых постоянных многоатомных молекул	42
§ 4.1. Вид потенциальных функций многоатомной молекулы и физический смысл силовых постоянных	42
§ 4.2. Постановка обратной спектральной задачи	48
Глава 5	
Теория интенсивностей в ИК и спектрах КР многоатомных молекул	51
§ 5.1. Выражения для матричных элементов дипольных переходов. Полуэмпирическая теория интенсивностей в ИК спектрах	51
§ 5.2. Интенсивности в спектрах КР	58

II. ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМОВ	
Глава 6	
Принципы построения алгоритмов и программ для анализа колебаний молекул на ЭВМ	63
§ 6.1. Этапы развития программостроения в области колебательной спектроскопии	63
§ 6.2. Основные требования к программам для расчета колебаний молекул	65
Глава 7	
Алгоритмы автоматического формирования колебательного уравнения произвольной молекулы	72
§ 7.1. Формирование направляющих векторов валентных связей	72
§ 7.2. Формирование матриц \underline{V} и \underline{T}_p	77
§ 7.3. Автоматическое формирование матриц силовых и электрооптических параметров	83
§ 7.4. Дополнение колебательного уравнения молекулы новыми колебательными координатами	88
Глава 8	
Использование симметрии молекулы в расчетах	91
§ 8.1. Приведение колебательного уравнения к блочному виду	91
§ 8.2. Обобщенный метод автоматизированного учета симметрии в задачах колебательной спектроскопии молекул	94
§ 8.3. Упрощенный метод автоматического построения матрицы коэффициентов симметрии	98
Глава 9	
Алгоритмы формирования колебательного уравнения молекулы, содержащей фрагменты других молекул	101
§ 9.1. Основные предпосылки разработки способа фрагментарного расчета колебаний молекул	101
§ 9.2. Объединение матриц \underline{V} фрагментов	104
§ 9.3. Объединение матриц силовых и электрооптических параметров фрагментов	109
§ 9.4. Методика фрагментарного расчета	111
§ 9.5. Некоторые возможности фрагментарного метода расчета колебаний молекул	114
Глава 10	
Алгоритмы решения колебательного уравнения	116
§ 10.1. Получение частот и форм колебаний методом точной диагонализации колебательного уравнения	116
§ 10.2. Применение метода возмущений при фрагментарном расчете колебательных спектров крупных молекул	122
§ 10.3. Вычисление интенсивностей в ИК спектрах и спектрах КР молекул	126
Глава 11	
Решение обратных задач колебательной спектроскопии	130
§ 11.1. Определение силовых постоянных молекул	130
§ 11.2. Вычисление электрооптических параметров многоатомных молекул	137

Глава 12	
Расчет колебательных спектров полимеров	143
§ 12.1. Формирование колебательных уравнений полимеров с помощью библиотеки молекулярных фрагментов. Диагонализация уравнений в нулевом приближении	143
§ 12.2. Расчет интенсивностей в ИК спектрах полимеров	146
§ 12.3. Расчет спектров КР полимеров	154
Глава 13	
Примеры анализа колебательных спектров соединений и формирование библиотеки молекулярных фрагментов	157
§ 13.1. Определение параметров парафинов, бензола и его алкилзамещенных на основе интенсивностей в ИК спектрах	157
§ 13.2. Фрагментарный расчет колебательных спектров алкилбензолов	164
§ 13.3. Фрагментарный расчет спектральных кривых ИК поглощения алкенов	168
§ 13.4. Фрагментарный расчет спектральных кривых при распознавании соединений по их ИК спектрам	171
III. ИНСТРУКЦИЯ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ О КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ НА ЭВМ И ТЕКСТЫ ПРОГРАММ	178
Литература	204
ТЕКСТЫ ПРОГРАММ НА ФОРТРАНЕ	207

Лев Александрович Г р и б о в, Василий Александрович Д е м е н т ь е в

**МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ
В ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ**

*Утверждено к печати ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского*

Редактор *М.Г. Макаренко*

Художник *Д.А. Бочаров*. Художественный редактор *Н.Н. Власик*
Технический редактор *Г.И. Астахова*. Корректоры *Л.А. Агеева, О.А. Разуменко*

ИБ № 21014

Подписано к печати 18.05.81. Т — 09223. Формат 60 x 90 1/16
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл.печ.л. 22,25. Уч.-изд.л. 26,4
Тираж 2200 экз. Тип. зак. 257. Цена 2р. 80 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12