

Набор функциональных узлов, приведенный в п. п. I—IX обеспечивает минимальную скорость выполнения арифметических операций в ОСОК.

В таблице приведены минимальные и максимальные времена выполнения арифметических операций в нормированных ОСОК. В качестве единицы измерения используется модульный такт.

Легко проверить, что для обеспечения минимального времени выполнения каждой из арифметических операций в АУ наряду с устройствами, перечисленными в п. п. VII—IX, достаточно включить следующие функциональные узлы и набор констант.

1) Несколько сумматоров $C(p_i)$ по каждому модулю p_i ($i=1, 2, \dots, n+2$).

2) Таблицы T_{jni} ($j=1, 2, \dots, n; i=1, 2, \dots, n+2; i \neq j$), T_{jkk+1} ($j=1, 2, \dots, k; k=1, 2, \dots, n-1$), T_{jkk+2} ($j=1, 2, \dots, k; k=1, 2, \dots, n-2$), $T_j(p)$ ($j=1, 2, \dots, n-1$). T_{jli} по входному данному $\tilde{\alpha}_j$

определяет величину $\left| \frac{\tilde{\alpha}_{je}}{p_j} \right|_{p_i}$, а $T_j(p)$ — величину $[(p_n \tilde{\alpha}_j / p_j)]_p$.

Общее число приведенных таблиц составляет $2n^2$. Каждая из них может быть реализована либо по схеме, либо путем хранения в памяти,

объем которой в битах выражается формулой $M = \sum_{i=1}^n N_i p_i R_i$, где $N_i = 3n + 1 - 2i$.

Например, если $32 > p_i \geq 16$ ($i=1, 2, \dots, n$), $n=7$, то $32 \times 500 > M > 16 \times 500$.

3) Константы $|P|_{p_{n+1}}$, $|P|_{p_{n+2}}$, $\left| \frac{1}{p_{n+2} p_i^2} \right|_{p_i}$ ($i=1, 2, \dots, n$), $\left| \frac{1}{p_{n+2} p} \right|_{p_{n+1}}$, $\left| \frac{1}{p^{(k)}} \right|_{p_{k+1}}$ ($k=1, 2, \dots, n-1$), $\left| \frac{1}{p^{(k)}} \right|_{p_{k+2}}$ ($k=1, 2, \dots, n-2$), $|p_n|_p$ — всего $3n + 1$ констант.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коляда А. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, мат., физ., мех., 1976, № 1, с. 12.
2. Коляда А. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, мат., физ., мех., 1976, № 3, с. 3.
3. Коляда А. А., Кравцов В. К. Ранг числа и умножение дробей в нормированных обобщенных СОК.—Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4111-76. Деп. от 29.11.76.
4. Коляда А. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, физ., мат. и мех., 1980, № 1, с. 6.
5. Коляда А. А., Кравцов В. К.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, мат., физ., мех., 1979, № 3, с. 57.

Поступила в редакцию
24.08.78.

Кафедра ЭММ

УДК 539.19

А. М. ПРИМА, В. М. ПРИМА

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИНТЕНСИВНОСТИ ИК ПОЛОС ЭТИЛЕНА ПО МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ, И ВЗАИМОСВЯЗЬ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ВАЛЕНТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ЧАСТОТ

В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных расчету электрооптических параметров и интенсивностей различных классов соединений (см., например, обзор [1]), выполненных на основе валентно-оптической теории интенсивностей [2—4]. Однако при решении прямой и обратной задач по расчету интенсивностей возникают серьезные трудности, связанные с неоднозначностью выбора знаков производ-

ных дипольного момента молекулы и большим числом параметров валентно-оптической теории в первом приближении. Эти трудности в значительной степени могут быть устранены, если для расчета интенсивностей применить известную модель эффективных зарядов [5, 6]. В последнее время эффективные заряды использованы также для расчета интенсивностей инфракрасных полос неплоских колебаний циклических молекул [7].

Представляет интерес определить отношение интенсивностей инфракрасных полос, обусловленных валентными и деформационными плоскими и неплоскими колебаниями этилена и дейтероэтилена, а также

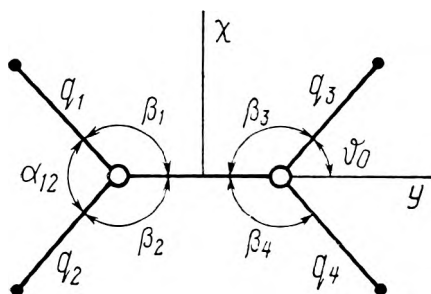


Рис. 1. Введенные естественные колебательные координаты молекулы этилена

длины связи С—Н; α_{ik} , β_{ik} — изменение валентных углов Н—С—Н и С—С—Н (рис. 1). Для расчета эффективных зарядов и их производных по колебательным координатам в соответствии с [8] необходимо иметь форму нормальных колебаний в двух видах:

1) смещения атомов из положения равновесия $\vec{r}_{H_i}$, $\vec{r}_{C_i}$ в общей системе координат как функций Q_i ;

2) естественные колебательные координаты q_i , β_i , α_{ik} как функции Q_i .

В инфракрасном спектре активны колебания трех типов симметрии: неплоские B_{1u} и плоские B_{2u} , B_{3u} (нумерация частот соответствует [1]). В общем случае производная дипольного момента молекулы по нормальной координате представляет сумму трех частей:

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} = \frac{\partial \vec{\mu}^{(1)}}{\partial Q_i} + \frac{\partial \vec{\mu}^{(2)}}{\partial Q_i} + \frac{\partial \vec{\mu}^{(3)}}{\partial Q_i}. \quad (1)$$

Здесь $\partial \vec{\mu}^{(1)} / \partial Q_i$ определяется постоянными эффективными зарядами $\zeta_a^{(0)}$; $\frac{\partial \vec{\mu}^{(2)}}{\partial Q_i}$ — изменениями ζ_a при колебаниях [6], и $\frac{\partial \vec{\mu}^{(3)}}{\partial Q_i}$ — поворотом постоянных поляризаций связей $\vec{\delta}_{\alpha\beta} = \vec{d}_{\alpha\beta} + \vec{d}_{\beta\alpha}$, где $\vec{d}_{\alpha\beta}$, $\vec{d}_{\beta\alpha}$ — поляризации соответственно атомов α и β данной связи [8].

Направления смещений при колебаниях типа симметрии B_{1u} параллельно оси OZ , причем

$$\begin{aligned} z_{H_1} = \dots = z_{H_4} = z_{0H} Q_7, \\ z_{C_1} = z_{C_2} = z_C = z_{0C} Q_7. \end{aligned} \quad (2)$$

Применяя условия Экарта, получаем

$$z_C = -\frac{2m_H}{m_C} z_H. \quad (3)$$

Подстановка (2), (3) в формулу для кинетической энергии позволяет определить нормирующий множитель

$$z_{0H} = \frac{1}{2 \sqrt{m_H \left(1 + \frac{2m}{m_C} H\right)}}. \quad (4)$$

Производная дипольного момента, обусловленная смещениями эффективных зарядов, равна

$$(\partial \mu_z^{(1)} / \partial Q_7)^{B_{1u}} = \sum_i \zeta_{H_i}^{(0)} z_{0H} + (\zeta_{C_1}^{(0)} + \zeta_{C_2}^{(0)}) z_{0C} = 2 \sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C}} \zeta_H^{(0)}. \quad (5)$$

Вследствие наличия центра симметрии

$$\partial \mu_z^{(2)} / \partial Q_7 = 0. \quad (6)$$

Аналогичным образом получаем

$$\partial \mu_z^{(3)} / \partial Q_7 = 2 \sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C}} \sigma \delta_{CH}. \quad (7)$$

Складывая выражения (5) — (7), согласно (1), получаем окончательно

$$(\partial \mu_z / \partial Q_7)^{B_{1u}} = 2 \sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C}} (\zeta_H^{(0)} + \sigma \delta_{CH}). \quad (8)$$

Для плоских колебаний типов симметрии B_{2u} , B_{3u} форма валентного и деформационного нормальных колебаний задается одинаковым способом — посредством вектора смещения

$$\vec{r}_{H_3} = \vec{a}_H Q_l.$$

Смещения остальных атомов H_i получаем посредством операций симметрии. На рис. 2, 3 показана схема смещений атомов при колебаниях B_{2u} и B_{3u} соответственно. Равновесная конфигурация характеризуется углом $\vartheta_0 = \frac{1}{2} \angle HCH$. Форма нормального колебания определяется модулем a_H и углом ϑ_l наклона вектора $\vec{a}_H$ к оси OY (см. рис. 2, 3). При колебаниях молекула остается нейтральной, поэтому

$$\Delta \zeta_{C_k} + \sum_{i=1}^2 \Delta \zeta_{k+i} = 0 \quad (k = 1, 2; i = 1, 2).$$

Вводя векторы смещений $\vec{r}_{C_k}$, применяя условия Экарта и нормировку, получаем

$$\left(\frac{\partial \mu_x^{(1)}}{\partial Q_l} \right)^{B_{2u}} = 2 \left(\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C} \right) \zeta_H^{(0)} \sin \vartheta_l / \sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C} \sin^2 \vartheta_l}, \quad (9, a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_y^{(1)}}{\partial Q_l} \right)^{B_{3u}} = 2 \left(\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C} \right) \zeta_H^{(0)} \cos \vartheta_l / \sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C} \cos^2 \vartheta_l}, \quad (9, б)$$

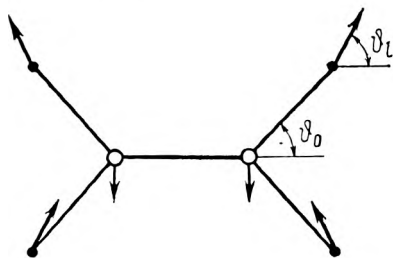


Рис. 2. Общий вид формы нормального (валентного и деформационного) колебания симметрии B_{2u}

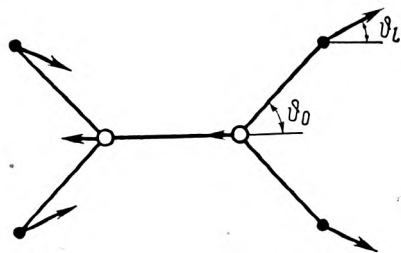


Рис. 3. Общий вид формы нормального (валентного и деформационного) колебания симметрии B_{3u}

Построение естественных колебательных координат, как функций нормальных, произведено геометрически по методу М. А. Ельяшевича — Б. И. Степанова [2, 4]. Для типа симметрии B_{2u}

$$q_3 = a_H \left[\left(1 + \frac{m_H}{m_C} \right) \cos(\vartheta_0 - \vartheta_l) - \frac{m_H}{m_C} \cos(\vartheta_0 + \vartheta_l) \right] Q_l, \quad (10)$$

$$\beta_3 = a_H \sigma \left[\left(1 + \frac{m_H}{m_C} \right) \sin(\vartheta_0 - \vartheta_l) - \frac{m_H}{m_C} \sin(\vartheta_0 + \vartheta_l) \right] Q_l;$$

$$\alpha_{34} = 0.$$

Заменяя в (10) знак минус на плюс, получаем формулы для B_{3u} при $\alpha_{34} = -2\beta_3$. Для суммы второго и третьего членов в (1) имеем следующие выражения:

$$\left(\frac{\partial \mu_x^{(2)}}{\partial Q_l} \right)^{B_{2u}} + \left(\frac{\partial \mu_x^{(3)}}{\partial Q_l} \right)^{B_{2u}} = \frac{2 \sin \vartheta_0}{\sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C} \sin^2 \vartheta_l}} \left\{ s_{CH} \left[\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_1} - \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_2} \right] \times \right.$$

$$\times \left[\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C} \right) \cos(\vartheta_0 - \vartheta_l) - \frac{1}{m_C} \cos(\vartheta_0 + \vartheta_l) \right] + \left[\left(\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_2} \right) + \right.$$

$$\left. + 2\sigma_{CH} \delta_{CH} \operatorname{ctg} \vartheta_0 \right] \left[\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C} \right) \sin(\vartheta_0 - \vartheta_l) - \frac{1}{m_C} \sin(\vartheta_0 + \vartheta_l) \right] \Big\}, \quad (11, a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_y^{(2)}}{\partial Q_l} \right)^{B_{3u}} + \left(\frac{\partial \mu_y^{(3)}}{\partial Q_l} \right)^{B_{3u}} = \frac{2 \cos \vartheta_0}{\sqrt{\frac{1}{m_H} + \frac{2}{m_C} \cos^2 \vartheta_l}} \left\{ s_{CH} \left[\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_1} + \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_2} \right] \times \right.$$

$$\times \left[\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C} \right) \cos(\vartheta_0 - \vartheta_l) + \frac{1}{m_C} \cos(\vartheta_0 + \vartheta_l) \right] + \left[\left(\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_1} + \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_2} - \right. \right.$$

$$\left. - 2 \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \alpha_{12}} \right) + \sigma_{CH} \delta_{CH} \operatorname{tg} \vartheta_0 \Big] \left[\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C} \right) \sin(\vartheta_0 - \vartheta_l) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{m_C} \sin(\vartheta_0 + \vartheta_l) \right] \Big\}. \quad (11, б)$$

В табл. 1, 2 представлены экспериментальные данные по интенсивностям Γ или A (10^{-8} см²/с. молекула), производным дипольного момента

$\frac{\partial \mu}{\partial Q_l}$ (СГСЭ/г^{1/2}), согласно [1, 9], и результаты расчета. Подставляя экспериментальные значения $(\partial \mu / \partial Q_l)^{B_{1u}}$ неплоских колебаний в (8), получаем

$$\zeta_H^{(0)} + \sigma_{CH} \delta_{CH} = 0,62 D/\text{\AA} = 0,15 e_0.$$

Для ацетилена эта величина равна $0,93 D/\text{\AA}$. Таким образом, увеличение порядка связи приводит к увеличению эффективных зарядов. Для ацетилена величина $\sigma \delta$ мала в сравнении с $\zeta_H^{(0)}$. Естественно предположить, что отношение $\sigma \delta / \zeta_H^{(0)}$ в достаточно высоком приближении является одинаковым для этих соединений, поэтому можно принять, что

$$\zeta_H^{(0)} = 0,62 D/\text{\AA} = 0,13 e_0; \quad \sigma \delta = 0.$$

Применение формул (9), (11) требует вычисления углов ϑ_l . С этой целью решена задача по нахождению коэффициентов форм колебаний на основе системы силовых постоянных Б. И. Степанова [2, 4]. Отношение коэффициентов форм, согласно (10), определяет значения ϑ_l . В табл. 3 представлены разности $\vartheta_0 - \vartheta_l$ для валентных и деформационных колебаний. Силовое поле имеет такие свойства, что направления смещений атомов Н при валентных колебаниях отклоняются от направления связи на 3° и на 0° , при деформационных колебаниях — на 90° .

Распределение интенсивностей определяется прежде всего основной частью производной дипольного момента $\partial \mu^{(i)} / \partial Q_l$. Сравнение формул (8), (9) показывает, что интенсивности всех частот плоских колебаний должны быть меньше интенсивности частоты ν_7 неплоского колебания,

Таблица 1

Интенсивности A_I и производные дипольного момента по нормальным координатам $\partial\mu/\partial Q_I$ этилена по данным эксперимента и расчета

Симметрия колебания	Номер колебания	C_2H_4					
		Эксперимент			Расчет		
		$\nu, \text{см}^{-1}$	$A_I [9]$	$\partial\mu/\partial Q_I$	I	II	III
B_{2u}	9	3105,9	12,4	$\pm 59,6$	79,9	70,9	55,9
B_{3u}	11	2988,7	6,73	$\pm 43,9$	52,1	44,1	44,1
B_{3u}	12	1443,5	4,86	$\pm 37,3$	86,9	53,8	37,6
B_{1u}	7	949,4	39,7	$\pm 106,7$	106,7	106,7	106,7
B_{2u}	10	826	0,26	$\pm 8,6$	55,5	3,3	6,3

Таблица 2

Интенсивности Γ и производные дипольного момента дейтерэтилена согласно эксперименту и расчету

Симметрия колебания	Номер колебания	C_2D_4					
		Эксперимент			Расчет		
		$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Gamma [9]$	$\partial\mu/\partial Q_I$	I	II	III
B_{2u}	9	2345	520,1	$\pm 43,1$	61,5	57,2	45,9
B_{3u}	11	2200	346,4	$\pm 34,1$	42,5	35,0	34,0
B_{3u}	12	1078	481,4	$\pm 27,2$	63,3	38,9	26,9
B_{1u}	7	720	5794	$\pm 77,1$	77,1	77,1	77,1
B_{2u}	10	589	(7,3)	$\pm 2,5$	39,7	2,2	4,3

Таблица 3

Разности углов $\vartheta_0 - \vartheta_I$, характеризующие форму нормальных колебаний

Соединения	B_{2u}		B_{3u}	
	$\vartheta_0 - \vartheta_9$	$\vartheta_0 - \vartheta_{10}$	$\vartheta_0 - \vartheta_{11}$	$\vartheta_0 - \vartheta_{12}$
C_2H_4	$3^\circ 12'$	$89^\circ 12'$	$-0^\circ 15'$	$93^\circ 40'$
C_2D_4	$3^\circ 3'$	$85^\circ 44'$	$0^\circ 32'$	$98^\circ 34'$

так как формулы (11) отличаются от (8) в основном дополнительным множителем $\sin \vartheta_I$ или $\cos \vartheta_I$, меньших единицы. Интенсивность валентной частоты ν_9 типа B_{2u} должна быть больше интенсивности валентной частоты ν_{11} типа B_{3u} , поскольку в (9, а) входит множитель $\sin \vartheta_9 \approx \sin \vartheta_0 = 0,85$, который больше множителя $\cos \vartheta_{11} \approx \cos \vartheta_0 = 0,52$ в (9, б). Интенсивность деформационной частоты ν_{10} типа B_{2u} меньше интенсивности деформационной частоты ν_{12} , так как $\sin \vartheta_{10} \approx \sin \left(\vartheta_0 + \frac{\pi}{2} \right) = \cos \vartheta_0$

меньше $\cos \vartheta_{12} \approx \left| \cos \left(\vartheta_0 + \frac{\pi}{2} \right) \right| = \sin \vartheta_0$. Интенсивность валентной частоты ν_9 больше интенсивности деформационной ν_{10} , поскольку $\sin \vartheta_9 > \sin \vartheta_{10}$.

В столбце I табл. 1 и 2 даны вычисленные значения $\partial\mu^{(1)}/\partial Q_I$ по значению $\epsilon_n^{(0)} = 0,62 \text{ D/\AA}$. Вариант расчета I показывает отношение интенсивностей частот в основном правильно, но весьма приближенно по чис-

ленному значению, особенно для деформационных частот плоских колебаний. Соответствие данных расчета и эксперимента значительно улучшается с учетом изменения эффективных зарядов при колебаниях посредством $\partial\mu^{(2)}/\partial Q_i$. Согласно формулам (11), уменьшение производной дипольного момента больше для частот ν_9 и ν_{10} типа B_{2u} , чем для ν_{11} и ν_{12} типа B_{3u} , поскольку множитель $\sin \vartheta_0$ в формуле (11, а) больше $\cos \vartheta_0$ (11, б). Вариант расчета II целесообразно произвести при диагональной матрице производных эффективных зарядов, т. е. при

$$\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_2} = \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_2} = \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \alpha_{12}} = 0; \quad s_{CH} \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_1} = -0,07 \frac{D}{\text{Å}}; \quad \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_1} = -0,38 \frac{D}{\text{Å}}.$$

Три параметра удовлетворительно определяют интенсивности всех инфракрасных полос. Окончательный вариант расчета III выполнен при условии, что основную часть производной дипольного момента молекулы составляет $\partial\mu^{(1)}/\partial Q_i$. Сумма величин $\partial\mu^{(2)}/\partial Q_i$ и $\partial\mu^{(3)}/\partial Q_i$ вносит поправки и меньше по модулю основной части, поэтому в расчете параметров экспериментальные значения $\partial\mu/\partial Q_i$ приняты со знаком, который следует из формул. В результате получены следующие значения параметров

$$bD/\text{Å}: \zeta_H^{(0)} = 0,57; \quad \zeta_H^{(0)} + \sigma\delta = 0,639; \quad s_{CH} \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_1} = -0,118; \quad s_{CH} \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_2} = 0,059; \\ \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \alpha_{12}} = -0,478; \quad \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_2} - \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \alpha_{12}} = -0,103.$$

Следует отметить, что отрицательный знак $s_{CH} \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_1}$, $\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \alpha_{12}}$ соответствует тому, что растяжение связи С—Н и особенно увеличение валентного угла С—С—Н вызывает уменьшение полярности связи С—Н. Параметры $s_{CH} \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial q_2}$, $\frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \beta_2} - \frac{\partial \zeta_{H_1}}{\partial \alpha_{12}}$, характеризующие более далекие влияния, значительно меньше по величине остальных параметров.

Все полученные формулы применимы для молекул замещенных этилена симметрии D_{2h} .

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. Д. С. Умрейко за интерес и содействие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М., 1970.
2. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М.— Л., 1949, т. 2.
3. Волькенштейн М. В.— Докл. АН СССР, 1941, т. 32, с. 185.
4. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М., 1972.
5. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. S. Molecular vibration.— Mc Crow-Hill, — New-York, 1955, p. 41.
6. Decius J. C.— J. Mol. Spectrosc., 1975, v. 57, p. 348.
7. Yozo Kakiuti, Minori Akiyama, Hiroshi Saito.— J. Mol. Spectrosc., 1976, v. 61, p. 164.
8. Прима А. М., Прима В. М.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, физ., мат. и мех., 1981, № 1, с. 6.
9. Golike R., Mills J. M., Crawford B.— J. Chem. Jhys., 1956, v. 25, p. 1266.

Поступила в редакцию
06.12.78.

НИИ ПФП, БПИ

УДК 681.142.01

А. А. КОЛЯДА, А. Ф. ЧЕРНЯВСКИЙ

БЫСТРОДЕЙСТВИЕ АУ В ОБОБЩЕННЫХ СОК

Алгоритмы арифметики обобщенных систем остаточных классов (ОСОК) обладают поточной структурой и при реализации на ЭВМ вычислительных процедур выполнение операций, зависящих от результа-