

На правах рукописи



Краснощеков Сергей Вадимович

**РЕШЕНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ
ДЛЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ
ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВАН ФЛЕКА**

Специальность 02.00.17 – математическая и квантовая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории строения и квантовой механики молекул
на кафедре физической химии Химического факультета
Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Соломоник Виктор Геннадьевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет,
ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией квантовой химии

Тохадзе Константин Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский
государственный университет,
заведующий кафедрой молекулярной спектроскопии

Уленков Олег Николаевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
профессор кафедры общей физики

Ведущая организация:

ФГБУН Институт оптики атмосферы
им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск

Защита состоится 25 мая 2017 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.001.50 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, дом 27 и на сайте Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>).

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.50,



Матушкина Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования: Фундаментальной проблемой строения молекул как области квантовой химии, на прогресс в решении которой направлена диссертационная работа, является теоретическое описание низковозбужденных ангармонических колебательных состояний и вероятностей переходов полужестких многоатомных молекул в свободном состоянии. Помимо важности дальнейшей разработки теоретических аспектов теории колебательных состояний молекул, существуют ее обширные приложения, позволяющие успешно решать многие проблемы теоретической и практической химии. К ним относятся, например, задачи химической термодинамики и кинетики, аналитической химии, биохимии, изучение физики и химии атмосферы Земли, проблемы астрофизики, изучение молекулярной изомерии, восстановление равновесных молекулярных структур на основе экспериментальных данных и пр. Описание колебательных состояний необходимо для селективного воздействия монохроматическим излучением на механизмы фотодиссоциации, фотоизомеризации и бимолекулярных химических реакций.

Важнейшей практической задачей является точная идентификация молекул, причем под термином «молекула» понимается любой из ее возможных конформационных изомеров или таутомеров. Ввиду универсальности, недеструктивности и относительной простоты получения колебательных спектров поглощения и неупругого рассеяния электромагнитного излучения, спектроскопические методы исследования получили распространение в современной теоретической, аналитической, неорганической и органической химии, а также в биохимии и химической технологии.

Высокая степень востребованности методов предсказания и интерпретации колебательных спектров порождает растущий интерес к совершенствованию теоретических основ и методов, направленных на решение задачи априорного неэмпирического моделирования ангармонических колебательных состояний. Остается весьма актуальной задача выбора наиболее эффективных расчетных моделей, а также выбора подходящей аппроксимации поверхности потенциальной энергии.

Современной тенденцией является растущее использование компьютерного моделирования для изучения природных явлений в широком смысле. Анализ научной литературы демонстрирует смещение фокуса исследований с экспериментальных

методов на компьютерное моделирование, при этом особенностью современной физической химии является акцент на использование квантово-механических моделей.

Таким образом, не вызывает сомнений актуальность фундаментальной научной проблемы повышения точности и степени детализации теоретических моделей колебательных состояний молекул с целью решения широкого класса физико-химических проблем и общего развития фундаментальных знаний о природе явлений.

Важнейшим условием совершенства научной модели является возможность ее построения на основе лишь физических законов и математических приемов при привлечении минимума экспериментальных данных лишь в виде фундаментальных постоянных. История и практика физической химии изобилует примерами использования эмпирических приемов, моделей и параметризаций, что, с одной стороны, неизбежно, а с другой стороны, является неизменным вызовом для новых исследований, направленных на постепенное устранение эмпирических составляющих в рабочих моделях физической химии.

В контексте темы диссертационной работы указанные аргументы направлены на обоснование актуальности усовершенствования существующих фундаментальных теоретических моделей ангармонических колебательных состояний полужестких молекул, разработку новых аспектов теории, поиск более эффективных приемов для решения математических и расчетных задач, практической методологии и программного обеспечения для предсказания и интерпретации экспериментальных данных колебательной спектроскопии, в том числе применимым к молекулам бóльшего размера, чем было достигнуто ранее.

Степень разработанности темы: Исторически колебательная спектроскопия развивалась на основе гармонической модели и концепции нормальных мод. Во второй половине XX века получили распространение методы решения обратных колебательных задач без учета поправок на ангармонизм. Ныне для решения многомерной ангармонической задачи используются молекулярная динамика, теория возмущений второго порядка (VPT2), метод колебательного самосогласованного поля (VSCF), колебательный метод связанных кластеров (VCC), а также вариационный метод (VCI).

Выбранная в качестве темы диссертации каноническая операторная теория возмущений Ван Флека имеет достаточно проработанные аналитические решения многомерной задачи до второго порядка. Работы над аналитическим решением в

четвертом порядке в настоящее время ведутся в группе Дж. Стэнтон в Университете штата Техас в Остине (США). Недавно (июнь 2016 г.) была опубликована работа по полуклассической теории переходного состояния, основанная на колебательной теории возмущений четвертого порядка [1]. Указанная теория требует знания ангармонических констант четвертого порядка и поправок к линейным членам по колебательным квантовым числам, которые «лишь недавно были получены и тщательно проверены», однако эти весьма громоздкие аналитические выражения пока не опубликованы.

Цели и задачи работы: В диссертации поставлена общая задача усовершенствования теории и практической реализации неэмпирического моделирования колебательных спектров полужестких молекул на основе операторной теории возмущений Ван Флека (CVPT) во втором и более высоких порядках с использованием колебательного гамильтониана Ватсона. Важнейшим аспектом решения этой задачи является корректная обработка резонансов.

Разработка теории CVPT и ее реализация в четвертом порядке (во втором – для молекул большего размера), должна дать возможность проведения анализа теоретических положений, поиска новых закономерностей, оценки адекватности рабочих моделей и решения более широкого класса сопутствующих проблем теоретического и практического характера. Эффективная алгоритмическая реализация CVPT в виде программного обеспечения должна позволить проведение интерпретации колебательных спектров серии молекул, в том числе обладающих поворотной изомерией. Относительно числа атомов в изучаемых молекулах, нами была поставлена цель колебательного анализа молекул как можно большего размера при использовании четвертого порядка теории возмущений. Расчет вероятностей переходов между колебательными состояниями в спектрах поглощения и неупругого рассеяния также является важной задачей теории ангармонических колебаний молекул.

Ключевым требованием является достаточно высокая предсказательная точность модели CVPT и прямой характер решаемой задачи, что подразумевает отсутствие использования любого рода подгоночных параметров и экспериментальных данных, кроме фундаментальных постоянных. При решении задачи также необходимо принять во внимание экономическую нецелесообразность расчета всего ангармонического потенциала исключительно на основе наиболее точного метода связанных кластеров и провести поиск компромиссных вариантов.

Научная новизна: В работе усовершенствована существующая колебательная операторная теория возмущений Ван Флека с целью ее практической реализации во втором, четвертом и более высоких (четных) порядках с использованием представления вторичного квантования. Основной особенностью и достижением является полностью аналитическая реализация операторной части задачи в процессе приведения исходного гамильтониана к квазидиагональному виду, за исключением резонансных операторов. На этой теоретической основе впервые создан комплекс алгоритмов и разработано программное обеспечение, ориентированное на решение ангармонической колебательной задачи для свободной полужесткой молекулы с расчетом вероятностей переходов в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния. Новым результатом является возможность рутинного применения CVPT4 к молекулам, содержащим до восьми атомов. При этом размер молекул может быть увеличен путем незначительной доработки программного обеспечения и наличия компьютерных ресурсов.

Предложен новый универсальный критерий колебательных резонансов в любом порядке теории возмущений. Впервые построена систематическая процедура определения полиадной структуры матричного представления гамильтониана, непосредственно связанная с резонансными критериями. Открыт и изучен ранее неизвестный эффект влияния резонансов Ферми на резонансные константы Дарлинг-Деннисона при аналитическом решении задачи в общем виде и обычной процедуре обработки резонансов. На основе кватернионной техники усовершенствована теория определения молекулярно-фиксированной системы координат Экарта.

Сравнение полуэмпирических гармонических колебательных частот, полученных их оптимизацией при подгонке расчетных фундаментальных частот к экспериментальным частотам, показало высокую степень соответствия гармонических параметров их полностью неэмпирическим аналогам, рассчитанным неэмпирическими методами высокого уровня.

На примере априорного моделирования ангармонических колебаний ряда молекул получен ряд новых теоретических результатов, показана важность учета четвертого порядка теории возмущений, интерпретированы колебательные спектры ряда практически важных молекул, в том числе обладающих поворотной изомерией.

Теоретическая и практическая значимость: Численно-аналитическая реализация операторной колебательной теории возмущений Ван Флека во втором, четвертом и

более высоких порядках и решение ряда теоретических проблем вносят существенный вклад в развитие теории ангармонических колебательных состояний и вероятностей переходов многоатомных полужестких молекул. Предложены и проанализированы новые систематические критерии колебательных резонансов, одинаковые в любых порядках теории возмущений. Реализован расчет вероятностей колебательных переходов в спектрах поглощения и рассеяния электромагнитного излучения.

Численно-аналитическая реализация решения многомерной ангармонической колебательной задачи с помощью операторной теории возмущений Ван Флека (полностью аналитическая для операторной части) показывает, что весьма сложные и практически важные проблемы могут быть решены на основе аналитического подхода.

Предложен удобный метод определения структуры полиадного квантового числа ангармонических колебательных состояний многоатомной молекулы, подходящий для приведения матричного представления гамильтониана к блочно-диагональному виду.

Решение сопутствующей задачи о нахождении молекулярно-фиксированной системы координат на основе кватернионной техники весьма важно для широкого класса теоретических и практических задач колебательно-вращательной спектроскопии. В частности, решение этой проблемы актуально для смежного вариационного метода.

Интерпретация колебательных спектров ряда молекул продемонстрировала эффективность разработанной методологии полностью априорного моделирования колебательных спектров многоатомной молекулы для решения практических задач колебательной спектроскопии. Показана высокая эффективность техники гибридной аппроксимации ангармонического потенциала.

Методология и методы исследования: Для решения поставленной задачи используется техника аналитических канонических операторных преобразований многомерного колебательного гамильтониана Ватсона с использованием кватернионных и секстичных силовых полей, выраженных в прямолинейных нормальных координатах и полученных с использованием численного дифференцирования. Осуществляется переход к представлению вторичного квантования. Эффективность решения достигнута с помощью совокупности оригинальных алгоритмов аналитических преобразований операторных полиномов, в том числе расчета коммутаторов, раскрытия скобок, приведения подобных членов и других аналитических преобразований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новая методология решения многомерного колебательного уравнения Шредингера для изолированных полужестких молекул на основе гамильтониана Ватсона и операторной теории возмущений Ван Флека во втором, четвертом и более высоких порядках. Принципиальной особенностью предлагаемого подхода является полностью аналитическое решение операторной части задачи, при этом численные коэффициенты при операторах представлены в виде вещественных чисел.
2. Унифицированный метод обработки колебательных резонансов в любом порядке теории возмущений на основе нового безразмерного критерия выявления резонансных операторов.
3. Развитие теории колебательных полиад многоатомных полужестких молекул. Метод расчета формулы полиадного квантового числа для многомерной задачи на основе вариации резонансных критериев.
4. Расчет вероятностей (интенсивностей) колебательных переходов в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния на основе операторной теории возмущений второго и четвертого порядков.
5. Необходимость учета колебательных поправок в четвертом порядке теории возмущений для повышения точности предсказания ангармонических уровней.
6. Открытие ранее неучтенного вклада резонансов Ферми на константы резонансного взаимодействия второго порядка Дарлингга-Деннисона при аналитическом решении задачи в рамках традиционной теории возмущений второго порядка и обычной процедуре обработки резонансов с помощью удаления членов с резонансными знаменателями, отвечающими резонансам Ферми.
7. Новая закономерность попарного равенства в смежных четных порядках теории возмущений соответствующих спектроскопических постоянных, входящих в данхэмовское разложение для многоатомной молекулы, при условии использования унифицированной стратегии обработки резонансов.
8. Аналитическая формула для расчета ангармонической колебательной энергии нулевого состояния в аналитическом варианте теории возмущений второго порядка, не содержащая резонансные знаменатели.

9. Совокупность алгоритмов и программ, необходимых для эффективной реализации операторной теории возмущений Ван Флека, включая алгоритм приведения подобных членов в операторных полиномах, основанный на сжатии и хешировании данных.

10. Кватернионный метод определения молекулярно-фиксированной системы координат Экарта для асимметричного волчка, основанный на диагонализации симметричной матрицы четвертого порядка, зависящей от масс атомов и геометрии молекулы. Принципиальная возможность аналитического решения этой задачи.

11. Полуэмпирический метод оценки гармонических частот, основанный на использовании эффективного мультirezонансного гамильтониана второго и четвертого порядка и подгонке расчетных фундаментальных частот к экспериментальным данным. Обоснование техники гибридной аппроксимации квартичного и секстичного потенциала на основе сравнения полуэмпирических величин гармонических частот с квантово-механическими аналогами для ряда модельных систем.

12. Интерпретация колебательных спектров ряда молекул, включая молекулы с поворотной изомерией (1,3-бутадиен, акрилоилфторид) и молекулы, имеющие биологическую значимость (урацил, порфин).

Степень достоверности: Корректность разработанного метода CVPT подтверждается численным совпадением рассчитанных с его помощью спектроскопических постоянных второго порядка (постоянных ангармоничности, резонансов Ферми и Дарлинга-Деннисона, нулевой колебательной энергии и пр.) с аналогичными постоянными, рассчитанными по достоверным литературным аналитическим выражениям теории возмущений второго порядка (VPT2). Фундаментальные частоты дигалогенидов метана, рассчитанные в четвертом порядке теории возмущений (CVPT4), с хорошей точностью ($\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$) совпали с результатами, полученными вариационным методом. Наконец, и это наиболее важно, достоверность теоретического метода и его практической реализации подтверждается высокой точностью совпадения частот фундаментальных колебаний ряда изученных молекул с экспериментальными данными колебательной спектроскопии.

Апробация результатов: Основные результаты диссертационной работы были представлены в докладах на ряде международных конференций: 21st Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, 2-5 March, Austin/TX, USA, 2008; 30th European Congress on Molecular Spectroscopy 'EUCMOS2010', 29 August - 3 September 2010,

Florence, Italy, 2010; 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction, 24-28 June, Moscow, Russia, 2011; 24th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics at Dallas, 3-6 March, Dallas/TX, USA, 2012; 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 22-26 September, Belgrade, Serbia, 2014; 26th Austin Symposium on Molecular Structure @ Dallas, 5-7 March, Dallas/TX, USA, 2016.

Публикации: Материалы диссертации опубликованы в 25 печатных работах в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора: Постановка задачи, детальная разработка методологии ее решения, ее реализация в виде совокупности теоретических положений, оригинальных алгоритмов и программного обеспечения, неэмпирические расчеты электронной структуры, расчеты колебаний молекул, интерпретация теоретических и практических результатов, формулировка общих выводов выполнены лично соискателем. Аналитические расчеты ряда модельных задач в системе Maple проведены с участием Исаевой Е.В. Синтез акрилоилфторида выполнен Н. Крейгом (США). Экспериментальные ИК/КР спектры 1,3-бутадиена и акрилоилфторида получены П. Бупалачандром (США) и Н. Крейгом (США). Интерпретация колебательных спектров молекул 1,1-дифторэтилена, 1,3-бутадиена и акрилоилфторида проведена с участием Н. Крейга (США), а спектра урацила – с участием Н. Фогт (Германия). Интерпретация колебательного спектра бицикло[1.1.0]бутана выполнена с участием Березина К.В., Нечаева В.В. и Березина М.К. Вариационные расчеты колебаний дигалогенидов метана выполнены Д. Криттенден (Новая Зеландия). Разработка теории колебательных полиад выполнена с участием Степанова Н.Ф. Теория и методы масштабирования гармонического силового поля в интерпретации спектров разрабатывались совместно с Панченко Ю.Н. и Пупышевым В.И. Консультации по теории ангармонических колебаний проводились Степановым Н.Ф. и Нечаевым В.В.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. В работе 394 страницы, 48 таблиц и 31 рисунок. Список цитированной литературы насчитывает 505 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена некоторым общим аспектам ангармонических колебаний молекул, обсуждение которых актуально в контексте основной темы исследования.

Принципиально важным является выбор колебательного гамильтониана. Поскольку целью исследования явилось развитие традиционной колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2) [2,3], целесообразно использовать гамильтониан Ватсона [4], лежащий в ее основе. Он удобен для колебательного анализа многоатомных молекул по ряду причин, включая линейность оператора кинетической энергии и автоматическое соблюдение условий Экарта. Альтернативные гамильтонианы актуальны для весьма точного вариационного метода, удобного для моделирования колебательно-вращательных спектров высокого разрешения малых молекул.

Колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона имеет вид (суммирование проводится по прямолинейным нормальным координатам Q_k , $k = 1 \dots M$, $M = 3 \times N_{\text{АТОМ}} - 6$ (5)):

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J} - \pi)_\alpha (\hat{J} - \pi)_\beta + U + \hat{V}. \quad (1)$$

Здесь \hat{V} суть потенциал, зависящий от координат Q_k , а слагаемое U имеет вид:

$$U = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}. \quad (2)$$

Обозначения, использованные в этих уравнениях, имеют следующий смысл:

α – оси декартовых координат x, y, z ; \hat{J}_α – компонента (α) оператора полного углового момента, зависящая от углов Эйлера (φ, θ, γ); π_α – компонента (α) оператора кориолисова взаимодействия; $\hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$ – оператор импульса; а $\mu_{\alpha\beta}$ – элементы эффективного обратного тензора инерции.

В рамках колебательной теории возмущений целесообразно перейти к упрощенному варианту гамильтониана Ватсона $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, отвечающему состоянию с вращательным квантовым числом $J = 0$. Чтобы константы в \hat{H} имели размерность энергии (см^{-1}), вводятся безразмерные нормальные координаты $q_k = \left(2\pi c \sqrt{\omega_k (hc)^{-1}}\right) Q_k$ (ω_k – частоты) и импульсы $\hat{p}_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k}$. Оператор кинетической энергии \hat{T} принимает следующий вид:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k \hat{p}_k^2 + \sum_\alpha B_e^\alpha \pi_\alpha^2, \quad \hat{\pi}_\alpha = \sum_k \sum_l \zeta_{kl}^\alpha \left(\frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2} q_k \hat{p}_l. \quad (3)$$

Здесь B_e^α – равновесные вращательные постоянные, а ζ_{kl}^α – постоянные колебательно-вращательного взаимодействия. Оператор потенциальной энергии \hat{V} , представленный в виде разложения в ряд Тейлора по q_k , имеет вид (здесь ϕ_{klm}, ϕ_{klmn} – силовые постоянные):

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_k \sum_l \sum_m \phi_{klm} q_k q_l q_m + \frac{1}{24} \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n \phi_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \dots \quad (4)$$

Гамильтониан Вильсона в прямолинейных нормальных координатах удобен для построения колебательной теории возмущений с нулевым приближением, отвечающим многомерному гармоническому осциллятору. Принципиальным преимуществом является возможность введения точных операторов повышения-понижения (ОПП), вид которых не зависит от квантового числа исходного состояния. Использование этих операторов существенно облегчает построение операторной теории возмущений Ван Флека, в том числе в высоких порядках [5].

Далее в главе 1 детально обсуждается формализм преобразований силовых полей между декартовыми, внутренними (прямолинейными и криволинейными), а также нормальными координатами. Классической работой в этой области является [6]. Для прикладных задач актуальным вопросом является переход от силовых постоянных, выраженных в нормальных координатах Q , к декартовым координатам X , например,

$$\frac{\partial^3 E}{\partial X^3} = F_{ijk} = \sum_r \sum_s \sum_t \frac{\partial^3 E}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \frac{\partial Q_r}{\partial X_i} \frac{\partial Q_s}{\partial X_j} \frac{\partial Q_t}{\partial X_k} = \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} b_{ri} b_{sj} b_{tk}. \quad (5)$$

Матрицу b , используемую в (5), удобно вычислять по предложенной нами формуле:

$$Q = bX, \quad b = L^{-1}B = \Lambda^{-1}L^+FB, \quad (6)$$

где обозначения матриц B , F , L и Λ являются стандартными в теории колебаний.

Ангармонические силовые поля также рассчитывают в системе внутренних криволинейных координат S , которые обладают свойством независимости от масс атомов. Формализм преобразований силовых полей с участием координат S весьма сложен [6]. Приведенный в главе 1 подробный формализм указанных преобразований дополняет существующие работы и служит заделом для дальнейших поисков эффективных и более точных методов моделирования ангармонических колебаний с большой амплитудой.

Глава 1 завершается обзором некоторых вариантов эмпирического исправления результатов решения гармонической и ангармонической колебательной задачи. Метод масштабирования гармонического квантово-механического силового поля Пулаи, (SQMFF) [7], удобен для подгонки гармонических частот к фундаментальным ввиду экономичности и применимости к молекулам большого размера. Метод SQMFF предполагает регулярный характер ангармонических сдвигов частот и опирается на концепцию переносимости масштабирующих множителей силового поля (ММСП).

Теоретические гармонические силовые постоянные наиболее чувствительны к используемому квантово-химическому методу расчета. Поскольку они вносят доминирующий вклад в решение ангармонической задачи, их можно исправить для соответствия фундаментальных частот экспериментальным с использованием следующего итерационного метода, предложенного в работе [8]:

- 1) На нулевом шаге ($k = 0$): расчет гармонических $\omega_r^{(0)}$ и фундаментальных частот $\nu_r^{(0)}$ из неэмпирического силового поля и постоянных ангармоничности $x_{rs}^{(0)}$, зависящих от гармонических силовых постоянных, $x_{rs}^{(0)} = x_{rs}^{(0)}(\omega_{rs}, \dots)$;
- 2) На k -ом шаге ($k = 1, \dots$): исправление гармонических силовых постоянных $\omega_r^{(k)} = \omega_r^{(k-1)} + \Delta_r^{(k)}$ при использовании экспериментальных частот: $\Delta_r^{(k)} = \nu_r^{obs} - \nu_r^{(k-1)}$;
- 3) Пересчет постоянных ангармоничности $x_{rs}^{(k)}$ и фундаментальных частот $\nu_r^{(k)}$ на основе оценки $\omega_r^{(k)}$;
- 4) Проверка сходимости процесса уточнения, иначе возврат к шагу (2).

Найденные полуэмпирические гармонические частоты по своему физическому смыслу должны соответствовать частотам, определяемым из неэмпирических расчетов адиабатического потенциала. Если гармонические частоты окажутся близкими, это будет не только доказывать адекватность моделей расчета ангармонического потенциала и колебательной теории возмущений, но и обосновывать технику предсказания ангармонических колебательных состояний путем замены величин гармонических частот на их аналоги, рассчитанные при использовании квантово-химических методов высокого уровня, вплоть до использования явно коррелированных методов.

В главе 2 представлено основное систематическое изложение методологии решения колебательного уравнения Шредингера на основе канонической операторной теории возмущений Ван Флека (Canonical Vibrational Perturbation Theory, CVPT) [9].

Как обычно, основой квантово-механической задачи является явный вид колебательного оператора Гамильтона, который в контексте теории возмущений необходимо представить в виде слагаемых, отвечающих возрастающим порядкам CVPT:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \left[\frac{1}{2} \sum_r \omega_r (p_r^2 + q_r^2) \right] + \left[\frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} q_r q_s q_t \right] + \left[\frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \left(\sum_{r \neq s} \sum_{t \neq u} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\alpha \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega_u}{\omega_t} \right)^{1/2} q_r p_s q_t p_u \right) \right] + \dots, \quad (7)$$

где $\omega_r, \phi_{rst} \dots$ суть силовые постоянные (в см⁻¹), выраженные в безразмерных нормальных координатах q_r , B_e^α – равновесные вращательные постоянные, а ζ_{rs}^α – постоянные кориолисова взаимодействия. Суммирования в выражении (7) выполняются по всем колебательным степеням свободы, число которых равно M .

Решение колебательного уравнения Шредингера методом CVPT позволяет представить уровни энергии в виде ряда по степеням матричных элементов \hat{H}_0 ,

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} (p_r^2 + q_r^2) | \Psi_0 \rangle = v_r + \frac{1}{2},$$

$$E(hc)^{-1} = G_0 + \sum_r^M \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s}^M x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s \leq t}^M y_{rst} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_t + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s \leq t \leq u}^M z_{rstu} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_t + \frac{1}{2} \right) \left(v_u + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (8)$$

Это уравнение служит связующим звеном между эмпирическими спектроскопическими эффективными гамильтонианами и замкнутым решением прямой задачи в рамках CVPT.

Существуют различные формулировки колебательной теории возмущений. Аналитические выражения для констант ангармоничности, резонансов Ферми (W) и Дарлинг-Деннисона (K), величины E_0 и пр. могут быть получены и на основе традиционной теории возмущений Релея-Шредингера (RSPT). Коллективный термин, используемый для характеристики семейства этих подходов, именуется VPT2 [2,3]. Тем не менее, именно операторный вариант теории возмущений CVPT был выбран нами в качестве основного похода для решения поставленных задач в силу его эффективности. Как отмечено в обзоре Алиева и Ватсона (1985) [3], в формулах RSPT суммируется большое число слагаемых со значительной долей взаимной аннуляции в конечных

выражениях, поскольку эти формулы являются неявным представлением коммутаторов, которые гораздо удобнее вычислять в явном виде в рамках CVPT. Интересным фактом, обуславливающим эффективность CVPT, является идентичность точного решения одномерного уравнения Шредингера с потенциалом Морзе и ее решения во втором порядке теории возмущений.

В рамках CVPT, исходный гамильтониан \hat{H} в алгебраической операторной форме подвергается $k=1, \dots, K$ последовательным каноническим преобразованиям $U = U_K \dots U_2 U_1$, которые постепенно приводят его к требуемой форме:

$$\hat{H}^{(K)} = U \hat{H} U^{-1} = U_K \dots U_2 U_1 \hat{H} U_1^{-1} U_2^{-1} \dots U_K^{-1}. \quad (9)$$

Целью последовательности этих преобразований, которые оставляют спектр собственных значений преобразованного оператора $\hat{H}^{(K)}$ без изменений, является достижение коммутруемости оператора $\hat{H}^{(K)}$ с оператором \hat{H}_0 нулевого порядка теории возмущений, за исключением резонансных членов, которые обрабатываются отдельно в рамках вариационной задачи в ограниченном базисе волновых функций.

Каждое из унитарных преобразований в методе Ван Флека определено в экспоненциальной форме,

$$U_k = \exp(iS_k), \quad U_k^{-1} U_k = I, \quad (10)$$

где антиэрмитов оператор $S_k = -S_k^\dagger, \langle S_k \rangle_{diag} = 0$ называется генератором унитарного преобразования. Представление $U_k = \exp(iS_k)$ следует интерпретировать как разложение экспоненты в степенной операторный ряд:

$$U_k = \exp(iS_k) = 1 + iS_k - \frac{1}{2} S_k^2 - i \frac{1}{6} S_k^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} S_k^n. \quad (11)$$

Подстановка экспоненциального разложения (11) в (9) приводит к следующему выражению, известному как формула Кэмпбелла-Хаусдорфа,

$$\tilde{H} = H + i[S, H] - \frac{1}{2!} [S, [S, H]] - \frac{i}{3!} [S, [S, [S, H]]] + \dots = H + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i)^n}{n!} \underbrace{[S, [S, \dots [S, H] \dots]]}_n. \quad (12)$$

Для практической работы с бесконечным разложением (12) используется обычная техника теории возмущений, основанная на введении параметра возмущения λ ,

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^K \lambda^k \hat{H}_k. \quad (13)$$

Для успешной реализации CVPT параметр λ также необходимо ввести под экспоненту, отвечающую за унитарные преобразования, $U_k(\lambda) = \exp(i\lambda^k S_k)$. В итоге можно получить следующее общее выражение для гамильтониана $\hat{H}^{(K)}$, подвергнутого K последовательным унитарным преобразованиям,

$$\hat{H}_k^{(K)} = \hat{H}_k^{(K-1)} + \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \hat{H}_{Km+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m}, \quad (14)$$

где $l = (k - L) / K$ и $L = \text{mod}(k, K)$ является остатком от деления k на K . Операторы S_K определяются из следующих уравнений общего вида:

$$\hat{H}_K^{(K)} = \hat{H}_K^{(K-1)} + i[S_K, H_0], \quad (15)$$

где S_K выбирается так, чтобы $\hat{H}_K^{(K)}$ приобрел требуемую (квази)диагональную форму за счет аннулирования недиагональных операторов в $\hat{H}_K^{(K-1)}$. Полностью преобразованный гамильтониан $\hat{H}^{(K)}$ получается суммированием,

$$\hat{H}^{(K)} = H_0 + \sum_{k=1}^K \hat{H}_k^{(K)}. \quad (16)$$

Можно показать [2], что во втором порядке теории возмущений для выражения энергии как функции набора колебательных квантовых чисел достаточно рассчитать диагональные матричные элементы однократно преобразованного $\hat{H}^{(1)}$:

$$\langle \Psi_A(\vec{\nu}) | \hat{H}^{(1)} | \Psi_A(\vec{\nu}) \rangle = \langle \Psi_A(\vec{\nu}) | \hat{H}_0 + \hat{H}_2 + \frac{1}{2}i[S_1, \hat{H}_1] | \Psi_A(\vec{\nu}) \rangle. \quad (17)$$

Радикальное упрощение формализма CVPT было достигнуто после работы [5], в которой было предложено переходить от координатно-импульсного представления к представлению в операторах повышения и понижения (ОПП) a^\dagger, a путем подстановки:

$$q = 2^{-1/2}(a^\dagger + a), \quad p = 2^{-1/2}i(a^\dagger - a). \quad (18)$$

Произвольные произведения ОПП целесообразно приводить к нормальной форме (нормализовать) с помощью следующей рекурсивной формулы (здесь i – индекс) [10],

$$(a^\dagger)^k a^l (a^\dagger)^m (a)^n = (a^\dagger)^{k+m} (a)^{l+n} + \sum_{i=1}^{\min(l,m)} \left[\left(\frac{1}{i!} \prod_{j=0}^{i-1} (l-j)(m-j) \right) (a^\dagger)^{k+m-i} (a)^{l+n-i} \right]. \quad (19)$$

Использование ОПП существенно упрощает определение оператора S_K из $\hat{H}_K^{(K-1)}$.

Если гамильтониан $\hat{H}_K^{(K-1)}$ представлен суммой нормализованных слагаемых вида,

$$\hat{H}_K^{(K-1)} = \sum_j h_j \prod_{l=1}^M \left[(a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right], \quad (20)$$

а диагональные операторы ($m_{jl} = n_{jl}$) удалены из (20), требуемый трансформационный оператор S_K определяется с помощью формулы [5],

$$S_K = -i \sum_j h_j \left(\sum_{l=1}^M (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l \right)^{-1} \prod_{l=1}^M \left[(a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} - (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right]. \quad (21)$$

Как видно из общего выражения (21), численный коэффициент исходного недиагонального оператора делится на линейную комбинацию гармонических частот,

$$S_K = -i \sum_j \left[\frac{h_j}{\sum_{l=1}^M (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l} \right] \prod_{l=1}^M (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}}. \quad (22)$$

Ситуация, когда коэффициент в квадратных скобках принимает anomalously большие значения, обусловлена эффектом колебательного резонанса. Безразмерный коэффициент в квадратной скобке в (22) не должен превышать некоторое пороговое значение Ξ^\dagger ,

$$\Xi_j = \left| h_j \left(\sum_{l=1}^M (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l \right)^{-1} \right| \leq \Xi^\dagger, \quad (23)$$

в противном случае возникает эффект колебательного резонанса. Удобство критерия на основе резонансного индекса Ξ^\dagger обусловлено его ясным физическим смыслом, поскольку он отвечает за требуемую малость канонического преобразования, а также его универсальностью для любого порядка теории возмущений. Серия расчетов показала, что величина индекса Ξ^\dagger лежит в диапазоне 0.05-0.10, при этом нижний предел может быть взят за стандартное значение по умолчанию.

В результате модификации оператора S_K с помощью резонансного критерия (23) гамильтониан $\hat{H}^{(K)}$ будет содержать диагональные члены $\hat{D}^{(K)}$, коммутирующие с \hat{H}_0 , а также недиагональные резонансные операторы $\hat{R}^{(K)}$ (f_j – резонансные постоянные):

$$\hat{H}^{(K)} = \hat{D}^{(K)} + \hat{R}^{(K)}, \quad \hat{R}^{(K)} = \sum_j \hat{R}_j^{(K)} = f_j \prod_{l=1}^M \left[(a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right]. \quad (24)$$

Приведение квазидиагонального гамильтониана (24) к полностью диагональной форме требует дополнительной численной диагонализации его выделенного блока в базисных функциях гармонического осциллятора, $\Psi_0 = \prod_{l=1}^M \psi_l^{(0)}$. Резонансным операторам

$\hat{R}_j^{(K)}$ отвечает семейство недиагональных матричных элементов вида ($k_{jl} = m_{jl} - n_{jl}$):

$$\langle \bar{v} + \bar{k} (k_{jl} > 0) | \hat{R}_j^{(K)} | \bar{v} - \bar{k} (k_{jl} < 0) \rangle \neq 0. \quad (25)$$

В общем случае в базисный набор можно включить все функции, для которых сумма колебательных квантовых чисел меньше или равна величине $N_{\max} = 2, 3$ или 4 ,

$$\Psi_0 = \prod_{l=1}^M \psi_l^{(0)}(v_l), \quad \sum_{l=1}^M v_l \leq N_{\max}. \quad (26)$$

Более полный базисный набор можно подобрать с учетом полиадной структуры колебательных состояний. Этот вопрос рассматривается в главе 3.

Далее в главе 2 рассмотрен вопрос корректности расчета постоянных резонансов Дарлинга-Деннисона второго порядка ($K^{(DD)}$) в рамках обычной методологии VPT2 [2,3], учитывающей резонансы Ферми путем удаления членов в выражениях для постоянных $K^{(DD)}$, содержащих «резонансные знаменатели» [2]. В стандартном варианте VPT2 резонансные эффекты обрабатываются «постфактум», после решения задачи в общем виде в предположении отсутствия нерегулярности операторных членов.

Перепишем одно из основных уравнений CVPT (15) в первом порядке,

$$\hat{H}_1^{(1)} = \hat{H}_1 + i[S_1, \hat{H}_0]. \quad (27)$$

Учтем разбиение \hat{H}_1 на нерезонансную (*) и резонансную (†) части, $\hat{H}_1 = \hat{H}_1^* + \hat{H}_1^\dagger$, и построим генератор S_1^* так, чтобы он влиял лишь на нерезонансные слагаемые:

$$\hat{H}_1^{(1)} = \hat{H}_1 + i[S_1^*, \hat{H}_0] = (\hat{H}_1^* + \hat{H}_1^\dagger) + i[S_1^*, \hat{H}_0] \rightarrow [S_1^*, \hat{H}_0] = i\hat{H}_1^*. \quad (28)$$

Генератор S_1^* далее используется для обработки возмущения второго порядка:

$$\hat{H}_2^{(1)} = \hat{H}_2 + i[S_1^*, (\hat{H}_1^* + \hat{H}_1^\dagger)] - \frac{1}{2}[S_1^*, [S_1^*, \hat{H}_0]] = \hat{H}_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, \hat{H}_1^*] + i[S_1^*, \hat{H}_1^\dagger]. \quad (29)$$

Корректный полный однократно преобразованный гамильтониан приобретает вид:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1^\dagger + \hat{H}_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, \hat{H}_1^*] + i[S_1^*, \hat{H}_1^\dagger] = \hat{H}_0 + \hat{H}_1^\dagger + \hat{H}_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, (\hat{H}_1^* + 2\hat{H}_1^\dagger)]. \quad (30)$$

Сравним (30) с обычной формой $H^{(1)}$ [2] и учтем разбиение \hat{H}_1, S_1 на части (*) и (†):

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1^\dagger + \hat{H}_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, (\hat{H}_1^* + 2\hat{H}_1^\dagger)] - \frac{1}{2}i[S_1^*, \hat{H}_1^\dagger] + \frac{1}{2}i[S_1^\dagger, \hat{H}_1]. \quad (31)$$

Сравнение (31) с правильной формой (30) показывает, что два последних слагаемых в (31) отвечают резонансам и должны удаляться в рамках систематической процедуры.

Очевидно, что член $\frac{1}{2}i[S_1^\dagger, \hat{H}_1]$ отвечает слагаемым в итоговых выражениях VPT2, содержащим «резонансные знаменатели», в то время как член $-\frac{1}{2}i[S_1^*, \hat{H}_1^\dagger]$ не имеет явных признаков, позволяющих его идентифицировать и должным образом исключить.

Вышеописанное теоретическое доказательство некорректности обычной процедуры учета влияния резонансов Ферми на резонансные постоянные Дарлинг-Деннисона детально проверено на численных примерах в главе 6. Было подтверждено, что член $-\frac{1}{2}i[S_1^*, \hat{H}_1^\dagger]$, вообще говоря, отличен от нуля. Методология CVPT, решающая колебательную задачу с учетом фактических констант в операторном гамильтониане, лишена открытого систематического недостатка обычной формулировки VPT2.

Далее в главе 2 рассмотрена теория кориолисовых резонансов (1-1), возмущающих фундаментальные состояния одинаковой симметрии. Отвечающий им резонансный оператор в порядке $K = 2$ имеет следующий общий вид (f_0, f_j – резонансные постоянные):

$$\hat{R}^{(1-1)} = a_r^\dagger \left[f_0 + \sum_{j=1}^M f_j \hat{N}_j \right] a_s, \quad \hat{N}_j = a_j^\dagger a_j. \quad (32)$$

Матричный элемент оператора (32) аналогичен данхэмовскому разложению (8) для колебательной энергии по степеням $(v_j + \frac{1}{2})$, но его степень на единицу ниже:

$$\left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A) \left| \hat{R}^{(1-1)} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B) \right\rangle = \left(\prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} C_l^{(n_l)} \right) \left[\left(f_0 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M f_j \right) + \sum_{j=1}^M f_j \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (33)$$

где коэффициенты перед квадратными скобками имеют следующий вид:

$$C_l^{(m_l)} = \prod_{k=1}^{m_l} \sqrt{v_l^A - k + 1}, \quad C_l^{(n_l)} = \prod_{k=1}^{n_l} \sqrt{v_l^B - k + 1}. \quad (34)$$

Установленная взаимосвязь между операторными членами резонанса типа (1-1) и выражениями для констант $K_{rr,rs}^{(DD)}$, $K_{rs,ss}^{(DD)}$ и $K_{rj,sj}^{(DD)}$ в обычной формулировке VPT2 полезна для сравнительного анализа методов VPT2 и CVPT2 и практических расчетов.

Важным аспектом CVPT в плане термодинамики является возможность определения колебательной энергии основного колебательного состояния (Zero-Point Vibrational Energy, ZPVE). Ее можно рассчитать на основе общего выражения (8), подставляя нулевые квантовые числа и учитывая эффекты резонансов, влияющие на G_0 и x_{rs}, \dots . Сопоставив различные литературные данные, мы получили новый вид формулы для ZPVE, корректность которой была подтверждена с помощью расчетов методом CVPT2:

$$E_0 = \sum_i \frac{\omega_i}{2} + \sum_{ij} \frac{\phi_{ijj}}{32} - \sum_{ijk} \frac{\phi_{iik} \phi_{kjj}}{32 \omega_k} - \sum_{ijk} \frac{\phi_{ijk}^2}{48(\omega_i + \omega_j + \omega_k)} - \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{B_e^\alpha}{4} \left[1 - \sum_{i>j} \frac{(\zeta_{ij}^\alpha (\omega_i - \omega_j))^2}{\omega_i \omega_j} \right]. \quad (35)$$

В главе 2 также рассмотрен переход от K -кратно преобразованного гамильтониана $\hat{H}^{(K)} = \hat{D}^{(K)} + \hat{R}^{(K)}$ к данхэмовскому разложению (8) после интегрирования в базисе волновых функций нулевого приближения (гармонического осциллятора). Обсуждены изменения при переходе от второго к более высоким (четным) порядкам СВРТ.

Используя следующее определение «степени» оператора номера уровня $\hat{N} = a^\dagger a$,

$$\hat{N}^{[n]} \equiv (a^\dagger)^n (a)^n = \hat{N}(\hat{N}-1)(\hat{N}-2)\dots(\hat{N}-n+1), \quad (36)$$

собственные значения которого выражены формулой,

$$\hat{N}^{[n]} \Psi_0(v) = v(v-1)(v-2)\dots(v-n+1) \Psi_0(v), \quad (37)$$

запишем диагональную часть гамильтониана второго порядка $\hat{D}^{(2)}$ (d_{ij} – константы):

$$\hat{D}^{(2)} = d_0 + \sum_{i=1}^M d_i \hat{N}_i + \sum_{i=1}^M d_{ii} \hat{N}_i^{[2]} + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij} \hat{N}_i \hat{N}_j. \quad (38)$$

Диагональный матричный элемент $\hat{D}^{(2)}$ выглядит следующим образом:

$$\left\langle \prod_{i=1}^M \Psi_0(v_i) \left| \hat{D}^{(2)} \right| \prod_{i=1}^M \Psi_0(v_i) \right\rangle = d_0 + \sum_{i=1}^M d_i v_i + \sum_{i=1}^M d_{ii} v_i(v_i-1) + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij} v_i v_j. \quad (39)$$

Эту формулу для колебательной энергии второго порядка $E^{(2)}$ как функции квантовых чисел $\vec{v} = (v_1, v_2, \dots, v_M)$ далее нетрудно преобразовать к данхэмовской форме (8):

$$E^{(2)}(\vec{v}) = E_0 + \sum_{i=1}^M \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^M x_{ii} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right). \quad (40)$$

Недиагональные матричные элементы резонансных взаимодействий определены так:

$$\left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0^A(v_l) \left| \hat{R}^{(2)} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0^B(v_l) \right\rangle = \sum_j f_j^{(2)} \prod_{l=1}^M \langle \Psi_0^A(v_l) | (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l)^{m_{jl}} (a_l^\dagger)^{n_{jl}} | \Psi_0^B(v_l) \rangle. \quad (41)$$

В четвертом порядке диагональная часть $\hat{D}^{(4)}$ принимает вид, аналогичный (38):

$$\begin{aligned} \hat{D}^{(4)} = & d_0 + \sum_{i=1}^M d_i \hat{N}_i + \sum_{i=1}^M d_{ii} \hat{N}_i^{[2]} + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij} \hat{N}_i \hat{N}_j + \\ & + \sum_{i=1}^M d_{iii} \hat{N}_i^{[3]} + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ijj} \hat{N}_i^{[2]} \hat{N}_j + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ijj} \hat{N}_i \hat{N}_j^{[2]} + \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=i+1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M d_{ijk} \hat{N}_i \hat{N}_j \hat{N}_k. \end{aligned} \quad (42)$$

Для преобразования (42) к данхэмовскому виду (8) необходимо выполнить следующую замену переменных для собственных значений операторов $\hat{N}^{[n]}$ в формуле (37),

$$v_i(v_i-1)(v_i-2)\dots(v_i-n+1) = \left(u_i - \frac{1}{2} \right) \left(u_i - \frac{3}{2} \right) \left(u_i - \frac{5}{2} \right) \dots \left(u_i - n + \frac{1}{2} \right), \quad (43)$$

раскрыть скобки и собрать воедино члены при одинаковых степенях u_i . Обратная подстановка по формуле $u_i = v_i + \frac{1}{2}$ в полученном выражении дает требуемую форму данхэмовского разложения для колебательной энергии в приближении CVPT4:

$$E^{(4)}(v_1, v_2, \dots, v_M) = E_0 + \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i \leq j} x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i \leq j \leq k} y_{ijk} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right). \quad (44)$$

Структура резонансных операторов в третьем и четвертом порядках ($K = 3, 4$) в целом аналогична более низким порядкам с некоторыми отличиями. Резонансная часть оператора $\hat{R}^{(4)}$ имеет вид суммы элементарных операторов вида,

$$\hat{R}_j^{(4)} = f_j^{(4)} \prod_{l=1}^M \left\{ (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right\}, \quad \sum_{l=1}^M (m_{jl} + n_{jl}) = K + 2. \quad (45)$$

Общее правило состоит в том, что оператор резонанса L -го порядка в $(L+M)$ -ом порядке дополняется слагаемыми, умноженными на операторы номера уровня в степени $(M-L)/2$. Выражение для произвольного резонансного оператора K -го порядка имеет вид,

$$\hat{R}^{(K)} = \prod_{l=1}^M (a_l^\dagger)^{m_l} \left[f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} \hat{N}_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk\dots}^{(K)} \hat{N}_j \hat{N}_k \dots \right] \prod_{l=1}^M (a_l)^{n_l}. \quad (46)$$

где число суммирований в скобках (включая $f_0^{(K)}$) равно $K/2$. Матричный элемент оператора $\hat{R}^{(K)}$ имеет следующий общий вид:

$$X_{A,B}^{(K)} = \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A) \left| \hat{R}^{(K)} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B) \right\rangle = \left(\prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} \right) \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A + m_l) \left[f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} N_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk\dots}^{(K)} N_j N_k \dots \right] \left(\prod_{l=1}^M C_l^{(n_l)} \right) \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B - n_l) \right\rangle, \quad (47)$$

Эрмитово-сопряженные части $\hat{R}^{(K)}$ образуют симметричные относительно главной диагонали пары. Условие отличия матричного элемента от нуля отвечает следующему соотношению для наборов квантовых чисел v_l^A, v_l^B ,

$$(v_l^A + m_l) = (v_l^B - n_l) = v_l \geq 0. \quad (48)$$

Таким образом, итогом некоммутативной аналитической алгебры приведения исходного колебательного гамильтониана к квазидиагональной форме на основе операторной теории возмущений Ван Флека являются наборы спектроскопических постоянных, включая описания семейств недиагональных операторов, аналогичные данхэмовским.

Глава 3 посвящена развитию теории колебательных полиад. Принципиальной особенностью традиционного подхода к описанию ангармонических колебательных состояний многоатомных молекул является использование наборов квантовых чисел $\bar{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_M)$, унаследованных от M -мерного гармонического осциллятора. Даже при низком колебательном возбуждении ангармонические колебательные состояния могут быть сильно смешаны из-за множественных резонансов. Для характеристики кластеров ангармонических колебательных состояний, связанных множественными резонансами, была введена теоретическая концепция колебательных полиад [11].

Квантовое число полиады P определено как линейная комбинация квантовых чисел ν_k ($k = 1 \dots M$) с неотрицательными целыми полиадными коэффициентами c_k ,

$$P = c_1\nu_1 + c_2\nu_2 + \dots + c_M\nu_M = \sum_{k=1}^M c_k\nu_k. \quad (49)$$

Квантовые числа P в равной мере характеризуют и базисные функции, которые могут быть собраны в блоки с одинаковым P , и реальные ангармонические состояния, связанные множественными резонансами, которые и являются полиадами.

Компоновка базисных функций в блоки с единым числом P очень полезна, поскольку матрица гамильтониана приобретает блочно-диагональный вид, а при положительности всех коэффициентов c_k размер блоков будет конечным. Этот прием минимизирует число базисных функций, позволяя включать в блоки только релевантные функции.

Келльман показал [11], что формализм полиадного квантового числа удобно выражать, используя векторное представление колебательных состояний и резонансов. Набор полиадных коэффициентов $C = \{c_1, c_2, \dots, c_M\}$ можно рассматривать как вектор $\bar{C} = (c_1, c_2, \dots, c_M)$. Резонансы также могут быть представлены в виде набора векторов $\bar{R}^{(j)}$, составленных из степеней операторов рождения (с плюсом) и уничтожения (с минусом). Таким образом, для изучения полиадной структуры многоатомной молекулы необходимо обладать достоверной информацией о резонансных операторах.

Согласно Келльману [11], полиадный вектор ортогонален набору линейно независимых резонансных векторов $\bar{R}^{(j)}$, число которых меньше или равно $M-1$:

$$\sum_{k=1}^M c_k R_k^{(j)} = 0, \quad j \leq M-1. \quad (50)$$

Вектор колебательных частот $\bar{\Omega}$ отвечает приближенному соотношению:

$$\sum_{k=1}^M \omega_k R_k^{(j)} \approx 0, \quad j \leq M-1. \quad (51)$$

Таким образом, если размерность подпространства, натянутого на резонансные векторы, равна $M-1$, то векторы \bar{C} и $\bar{\Omega}$ приближенно пропорциональны друг другу:

$$\bar{C} \approx \lambda \bar{\Omega}. \quad (52)$$

Множитель λ в уравнении (52) должен быть выбран таким образом, чтобы полиадные коэффициенты были небольшими целыми числами.

Оператор полиады \hat{P} получается путем замены квантовых чисел нормальных мод в уравнении (49) на операторы номера уровня $\hat{N}_k = a_k^\dagger a_k$:

$$\hat{P} = c_1 \hat{N}_1 + c_2 \hat{N}_2 + \dots + c_M \hat{N}_M = \sum_{k=1}^M c_k \hat{N}_k = \sum_{k=1}^M c_k (a_k^\dagger a_k). \quad (53)$$

Действуя на волновую функцию любого колебательного состояния невозмущенной задачи, оператор \hat{P} умножает ее на отвечающее ей квантовое число полиады,

$$\hat{P} \Psi_0(v_1, v_2, \dots, v_M) = \sum_{k=1}^M c_k \hat{N}_k \Psi_0(v_1, v_2, \dots, v_M) = \left(\sum_{k=1}^M c_k v_k \right) \Psi_0(v_1, v_2, \dots, v_M). \quad (54)$$

Оператор полиады \hat{P} коммутирует как с гамильтонианом нулевого приближения \hat{H}_0 , так и с возмущенным ангармоническим гамильтонианом $\hat{H}^{(K)}$, приведенным к квазидиагональной форме после серии канонических преобразований:

$$[\hat{H}^{(K)}, \hat{P}] = [(\hat{D}^{(K)} + \hat{R}^{(K)}), \hat{P}] = 0. \quad (55)$$

Таким образом, после решения вариационной проблемы для квазидиагонального матричного гамильтониана смешанные волновые функции сохраняют квантовое число полиады базисных функций данного блока.

Если гамильтониан, недиагональные элементы которого образованы резонансными операторами $\hat{R} = \sum_{j=1}^N f_j \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{n_k} (a_k)^{m_k}$, обладает блочно-диагональной структурой, то полиадные коэффициенты \bar{C} и, соответственно, форма блочно-диагонального гамильтониана находятся решением системы однородных линейных уравнений вида:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} n_1^{(1)} - m_1^{(1)} & n_2^{(1)} - m_2^{(1)} & \dots & n_M^{(1)} - m_M^{(1)} \\ n_1^{(2)} - m_1^{(2)} & n_2^{(2)} - m_2^{(2)} & \dots & n_M^{(2)} - m_M^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_1^{(N)} - m_1^{(N)} & n_2^{(N)} - m_2^{(N)} & \dots & n_M^{(N)} - m_M^{(N)} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_M \end{pmatrix}. \quad (56)$$

Уравнения в этой системе эквивалентны условию ортогональности резонансных векторов $\bar{R}^{(j)}$ и вектора полиадных коэффициентов \bar{C} ,

$$\sum_{k=1}^M c_k (n_k^{(j)} - m_k^{(j)}) = \sum_{k=1}^M c_k R_k^{(j)} = 0. \quad (57)$$

Эта система однородных линейных уравнений имеет нетривиальное решение при условии, что ранг матрицы коэффициентов меньше M . Если ее ранг равен $M-1$, тогда существует единственное нетривиальное решение с произвольным множителем. Если ранг системы уравнений (57) равен $M-m$, тогда существует m -мерное векторное подпространство, целочисленные линейные комбинации векторов которого могут быть использованы в качестве полиадных коэффициентов [11].

С увеличением размера молекулы резонансная картина становится несколько «размытой». Проведенный нами численный анализ показал, что обычно присутствует одна «почти» линейная зависимость, то есть величины скалярных произведений между полиадным вектором и всеми резонансными векторами много меньше их норм:

$$|\bar{R}^{(j)} \cdot \bar{C}| = \left(\sum_{k=1}^M (R_k^{(j)})^2 \right)^{-1} \left(\sum_{k=1}^M c_k^2 \right)^{-1} \prod_{k=1}^M R_k^{(j)} c_k \ll 1. \quad (58)$$

Поскольку не существует резкой границы между резонансом и его отсутствием, резонансные критерии можно в некоторых пределах варьировать таким образом, чтобы добиться точного соблюдения условия единственности полиадного вектора. Этот прием дает возможность выбирать «существенные» резонансы и определять полиадный вектор таким образом, что он будет точно ортогонален резонансным векторам.

Нами были созданы два новых алгоритма, удобные для построения полиадного вектора достаточно больших молекул. Первый (инкрементальный) вариант основан на постепенном добавлении упорядоченных по мере убывания релевантности резонансных векторов с одновременным анализом их свойств. После достижения требуемой размерности пространства ($M-1$) нетрудно получить форму уникального полиадного вектора. Второй (матричный) метод основан на анализе собственных значений квадратной симметрической матрицы A размерности $N \times N$, составленной из попарных скалярных произведений всех резонансных векторов,

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^M m_k^{(i)} n_k^{(j)}. \quad (59)$$

Если число ненулевых (с численной точностью) собственных значений $N(\lambda > 0)$ равно M , тогда полиадный вектор не существует. Если же число $N(\lambda > 0)$ меньше, чем $M-1$, тогда размерность пространства полиадных векторов превышает единицу и выбор вектора полиадных коэффициентов неоднозначен. В обеих ситуациях критерии для отбора резонансов должны быть пересмотрены и весь процесс необходимо повторить. Если число $N(\lambda > 0)$ равно $M-1$, тогда можно сделать однозначный выбор вектора полиадных коэффициентов.

Методология CVPT хорошо приспособлена к изучению полиад многоатомных молекул, поскольку в результате приведения оператора гамильтониана к квазидиагональному виду получается набор резонансных операторов, который может быть использован для полиадного векторного анализа. В этом плане CVPT обладает существенным преимуществом перед обычной методологией VPT2, в рамках которой резонансные эффекты проявляются в итоговых аналитических выражениях неявным образом. Наши многочисленные расчеты методом CVPT показали, что пороговая величина резонансного индекса Ξ_j (см. уравнение (23)) может варьироваться в пределах $\Xi^* = 0.01 - 0.5$, при этом по умолчанию эта величина может быть принята равной 0.1.

В главе 4 рассмотрена проблема определения молекулярно-фиксированной системы координат (МФСК), отвечающая условиям Экарта. В реализованной нами методологии CVPT используется гамильтониан Ватсона, отвечающий прямолинейным нормальным колебательным координатам. При бесконечно малых смещениях ядер для таких нормальных координат вращательные условия Экарта выполняются автоматически. Однако, и альтернативный вариационный подход, и более общий гамильтониан Мейера-Гюнтхарда-Пикетта, который также может быть использован в рамках CVPT [10], предусматривают работу с обобщенными криволинейными координатами и предполагают наличие смещений ядер на конечные расстояния. Хорошо известно, что тензорные величины электрооптических параметров (ЭОП) непосредственно зависят от поворота молекулы при колебательных смещениях ядер. Актуальность проблемы удобного расчета МФСК и ее активное обсуждение в современной литературе стимулировала наше исследование в этой области.

Стандартным описанием ориентации молекулярно-фиксированной системы координат N -атомной молекулы относительно лабораторной системы является набор

углов Эйлера: $\bar{\zeta} = (\theta, \varphi, \chi)$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 \leq \chi < 2\pi$. Они однозначно определяют вид ортогональной матрицы направляющих косинусов $\mathbf{U} = \mathbf{U}(\theta, \varphi, \chi)$, отвечающей за вращение координатной системы равновесной конфигурации.

Среди существующих весьма удобен метод определения ориентации МФКС на основе принципа минимального уклонения, суть которого состоит в требовании минимума суммы масс-взвешенных квадратичных уклонений (MWSD) между парами эквивалентных атомов для смещенной и равновесной конфигураций путем подходящего вращения координатной системы с помощью ортогональной матрицы \mathbf{U} ,

$$\min_{U \in SO(3)} (\text{MWSD}) = \min_{U \in SO(3)} \sum_{a=1}^N m_a |\bar{R}_a - (\mathbf{U} \bar{r}_a)|^2. \quad (60)$$

Решение задачи минимизации MWSD удобно проводить с использованием формализма кватернионов, которые являются обобщением комплексных чисел. Кватернион $Q = [q_0, (q_1, q_2, q_3)] = [q_0, \bar{q}]$ может рассматриваться как вращение трехмерного пространства вокруг оси, определяемой векторной частью кватерниона, на угол, задаваемый его скалярной частью. Кватернион с единичной нормой, $Q = [q_0, \bar{q}]$, $|Q|^2 = 1$, можно использовать для вращения вектора $\bar{r} = (x, y, z)$ в положение $\bar{r}^* = (x^*, y^*, z^*)$, выраженное в исходной системе координат, следующим образом:

$$[0, \bar{r}^*] = Q^{-1} [0, \bar{r}] Q = [0, (q_0^2) \bar{r} + (\bar{r} \cdot \bar{q}) \bar{q} + 2q_0 (\bar{r} \times \bar{q}) - \bar{q} \times \bar{r} \times \bar{q}], \quad (61)$$

где векторы рассматриваются как кватернионы с нулевыми скалярными компонентами.

Вводя обозначение $\bar{r}^* = \mathbf{U} \bar{r}$, сумму масс-взвешенных квадратичных уклонений в уравнении (59) можно преобразовать с использованием равенства $|\bar{r}^*|^2 = |\bar{r}|^2$,

$$\sum_{a=1}^N m_a |\bar{R}_a - (\mathbf{U} \bar{r}_a)|^2 = \sum_{a=1}^N m_a |\bar{R}_a - \bar{r}_a^*|^2 = \sum_i \sum_{a=1}^N m_a \left[|R_{ai}|^2 + |r_{ai}|^2 - 2R_{ai} r_{ai}^* \right], \quad (62)$$

где суммирование по индексу i проводится по трем координатным осям. Можно показать, что матрица \mathbf{U} , минимизирующая функционал (61), совпадает с матрицей направляющих косинусов МФКС, что выполняет условия Экарта.

Радиус-векторы ядер в равновесной и смещенной конфигурации можно представить как кватернионы с нулевыми скалярными компонентами: $[0, \bar{R}_a]$ и $[0, \bar{r}_a]$, соответственно. Введем кватернион $Q = [q_1, q_2, q_3, q_4]$, отвечающий требуемому вращению координатной системы. Поскольку равновесная и смещенная конфигурации не могут

быть совмещены в общем случае, после вращения координатной системы каждой паре эквивалентных атомов будет соответствовать «невязка» с векторным кватернионом,

$$[0, \bar{\delta}_a] = [0, \bar{R}_a] - Q^{-1}[0, \bar{r}_a]Q. \quad (63)$$

В соответствии с принципом минимума суммарного MWSD, кватернион Q определен как вращение, минимизирующее масс-взвешенную сумму квадратов векторов «невязок»,

$$\varepsilon(Q) = \sum_{a=1}^N m_a \left| [0, \bar{\delta}_a] \right|^2 = \sum_{a=1}^N m_a |\bar{\delta}_a|^2 \rightarrow \min. \quad (64)$$

Норма кватерниона Q единична ввиду ортогональности преобразования вращения координат. Так как норма произведения кватернионов равна произведению их норм, условие минимума (63) не нарушается, если уравнение (62) помножить слева на Q :

$$Q[0, \bar{\delta}_a] = Q[0, \bar{R}_a] - [0, \bar{r}_a]Q. \quad (65)$$

Сумма масс-взвешенных квадратов остаточных невязок $\varepsilon(Q)$ может быть представлена следующей квадратичной формой:

$$\varepsilon(Q) = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{pmatrix}, \quad (66)$$

в которой элементы матрицы \mathbf{C} являются простыми функциями масс и координат ядер в равновесной и смещенной конфигурации в системе центра масс.

Если собственный вектор V матрицы \mathbf{C} выбрать в качестве кватерниона Q в уравнении (66), то значение квадратичной формы будет равно соответствующему собственному значению λ , умноженному на квадрат нормы собственного вектора:

$$\varepsilon(V) = V^\dagger \mathbf{C} V = V^\dagger \lambda V = \lambda |V|^2. \quad (67)$$

Поскольку собственные векторы обычно имеют единичную норму, значение функционала $\varepsilon(V)$ равно соответствующему собственному значению (все собственные значения \mathbf{C} неотрицательны). Очевидно, что минимальное значение суммы масс-взвешенных квадратов остаточных невязок отвечает минимальному собственному значению матрицы \mathbf{C} . Соответствующий собственный вектор является кватернионом, описывающим ортогональное преобразование к МФКС Экарта.

Таким образом, решение проблемы минимизации суммы масс-взвешенных отклонений между двумя ядерными конфигурациями сводит решение проблемы поиска МФКС Экарта к тривиальной и численно стабильной проблеме собственных значений

матрицы 4×4 . Поскольку поиск корней характеристического полинома четвертой степени и решение системы линейных уравнений 4×4 можно выполнить аналитически за конечное число операций, проблема поиска МФКС для произвольной молекулы в принципе может быть решена в замкнутой форме, что является новым результатом.

В главе 5 описаны практические методы подготовки исходных данных (кватеричного и секстичного потенциалов, а также поверхностей тензорных компонент ЭОП) для расчетов методом операторной теории возмущений Ван Флека CVPT, рассмотрены теоретические вопросы расчетов вероятностей переходов в колебательных спектрах поглощения и комбинационного рассеяния, а также описаны ключевые алгоритмы численно-аналитического подхода к решению ангармонической колебательной задачи.

Основным квантово-химическим методом расчетов равновесных молекулярных структур, вторых производных от электронной энергии и ЭОП был выбран метод Меллера-Плессета второго порядка (MP2/cc-pVTZ), обеспечивающий достаточный компромисс между точностью и экономичностью. Все расчеты электронных структур проводились с помощью программного комплекса Gaussian'09 (G09), при этом использовался созданный нами интерфейс, обеспечивающий двухсторонний обмен данными между G09 и нашей программой ANCO (Analysis of Normal CO-ordinates).

Поскольку G09 в обычном режиме обеспечивает лишь аналитический расчет матриц вторых производных электронной энергии в декартовых координатах, первых производных тензорных компонент ЭОП, для расчета высших производных этих молекулярных свойств в нормальных координатах были использованы одномерные и двумерные конечно-разностные схемы вплоть до четвертых численных производных. Была протестирована численная устойчивость метода и выбран оптимальный шаг. Для повышения точности одномерного дифференцирования были использованы 5, 7 и 9-точечные схемы, а для двумерного – 5×5 .

Для бoльцмановского распределения молекул при температуре T интегральный коэффициент поглощения дипольного перехода $a \leftarrow b$ выражается формулой:

$$I^{(ab)} = \frac{8\pi^3 N_A}{3hcQ} \nu^{(ab)} S^{(ab)} \left[e^{-E^{(b)}/kT} - e^{-E^{(a)}/kT} \right], \quad (68)$$

где N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, $\nu^{(ab)}$ – волновое число перехода, Q – колебательная сумма по состояниям, а $S^{(ab)}$ – сила линии дипольного перехода,

$$S^{(ab)} = \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi^{(a)} | \mu_{\alpha} | \Phi^{(b)} \rangle \right|^2. \quad (69)$$

Здесь $\Phi^{(a)}$ и $\Phi^{(b)}$ суть волновые функции, отвечающие состояниям $E^{(a)}$ и $E^{(b)}$, а $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}(q)$ – α -компонента эффективного оператора дипольного момента молекулы в лабораторной системе координат ($\alpha = X, Y, Z$).

Для расчета матричных элементов (69) удобно преобразовать оператор дипольного момента с помощью унитарного преобразования U , а затем рассчитать матричный элемент преобразованного оператора в базисе функций гармонического осциллятора,

$$\langle \Phi^{(a)} | \mu_{\alpha} | \Phi^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | U \mu_{\alpha} U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} U | \mu_{\alpha} | U^{-1} \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | M_{\alpha} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \quad (70)$$

Если разложить эффективный оператор μ_{α} по нормальным координатам в точке равновесия, сгруппировать по порядкам малости и выполнить двойное унитарное преобразование, то получится следующее выражение для эффективного оператора M_{α} :

$$M_{\alpha} = \left(\mu_{\alpha}^{[0]} + i[S_1, \mu_{\alpha}^{[0]}] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, \mu_{\alpha}^{[0]}]] + i[S_2, \mu_{\alpha}^{[0]}] \right) + \left(\mu_{\alpha}^{[1]} + i[S_1, \mu_{\alpha}^{[1]}] \right) + \mu_{\alpha}^{[2]}. \quad (71)$$

Зная явный аналитический вид операторов S_1 и S_2 , можно определить форму оператора M_{α} и затем рассчитать матричный элемент для изучаемого колебательного перехода.

В спектрах КР в качестве интенсивности i -ой полосы используют нормализованное абсолютное дифференциальное сечение рассеяния (в единицах 10^{-48} см⁶/стерадиан):

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} (\omega_0 - \omega_i)^{-4} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{hc}{8\pi^2 c^2 \omega_i} S(q_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (72)$$

Здесь $S(q_i) = 45\bar{\alpha}_i^2 + 7\gamma_i^2$ – коэффициент активности КР, где инварианты $\bar{\alpha}_i^2, \gamma_i^2$ суть средняя поляризуемость и анизотропия. Как и в случае интенсивностей в ИК спектрах, можно аналогично рассчитать матричные элементы перехода для тензорных компонент оператора поляризуемости и затем рассчитать интенсивности переходов в спектрах КР.

В заключительной части главы 5 подробно описаны алгоритмы, используемые для аналитического приведения гамильтониана к желаемому квазидиагональному виду. Исходный колебательный гамильтониан Ватсона преобразуется к представлению вторичного квантования и после нормализации принимает операторную форму вида:

$$\hat{H} = \sum_i h_i \prod_{j=1}^M \left\{ (a_j^{\dagger})^{k_{ij}} (a_j)^{l_{ij}} + (a_j)^{k_{ij}} (a_j^{\dagger})^{l_{ij}} \right\}. \quad (73)$$

Слагаемые в (73) представимы коэффициентами h_i и целочисленными векторами $(k_{ij}, l_{ij}, j=1\dots M)$, содержащими степени ОПП. Все операторные преобразования CVPT (расчет коммутаторов, раскрытие скобок, суммирование операторных полиномов, приведение подобных членов, интегрирование в базисе собственных функций гармонического осциллятора и т.п.) проводятся аналитически. При этом коэффициенты перед операторами (см^{-1}) хранятся в виде вещественного числа с двойной точностью (Real^*8). В отличие от аналитических систем (например, *Maple*), коэффициенты перед операторами не сохраняют историю их преобразований. Рассмотрим в качестве примера вычисление коммутатора $[S, H]$. Для этого необходимо раскрыть скобки в выражении

$$\begin{aligned}
 [S, H] = SH - HS = & \left(\sum_i h_i \prod_{j=1}^M \{ (a_j^\dagger)^{k_{ij}} (a_j)^{l_{ij}} + \dots \} \right) \sum_i s_i \prod_{j=1}^M \{ (a_j^\dagger)^{m_{ij}} (a_j)^{n_{ij}} + \dots \} - \\
 & - \left(\sum_i s_i \prod_{j=1}^M \{ (a_j^\dagger)^{m_{ij}} (a_j)^{n_{ij}} + \dots \} \right) \sum_i h_i \prod_{j=1}^M \{ (a_j^\dagger)^{k_{ij}} (a_j)^{l_{ij}} + \dots \},
 \end{aligned} \tag{74}$$

привести результат к нормальному виду (19) и далее упростить путем приведения подобных членов. Нами был разработан особый алгоритм, позволяющий эффективно решать эту задачу. Он основан на введении хеш-функции и компрессии данных об индивидуальных операторах, входящих в полином вида (73), так что для сравнения двух операторов на предмет их совпадения надо сравнить небольшое число машинных слов. В случае совпадения операторов их численные коэффициенты суммируются. После упрощения операторный полином возвращается к стандартному виду (73).

Разработка алгоритмов такого уровня сложности требует тщательной отладки путем проведения внутренних тестов, а также сравнения с результатами, полученными альтернативными способами. В случае двухатомной молекулы мы сравнивали результаты, полученные методом CVPT, с аналитическими результатами, полученными с помощью программного пакета MaplesoftTM Maple. Достоверность результатов для многомерной задачи также была подтверждена набором тестов.

Глава 6 посвящена описанию численных экспериментов, иллюстрирующих теоретические положения, изложенные в главах 2, 3.

Разработанная реализация операторной теории возмущений дает возможность вычислять поправки к колебательной энергии в четвертом порядке (CVPT4), в связи с

чем актуальны вопросы выбора потенциала, сходимости теории возмущений, анализ критериев резонансов Ферми (ФР), расчет полиадных коэффициентов и пр.

Проделанные расчеты колебаний молекулы HF методом CVPT4 с использованием квартичного и секстичного потенциалов, полученных в приближении MP2/aug-cc-pVTZ, показали, что использование квартичного потенциала приводит к ошибочной величине $\omega_e y_e$ (15.7 см^{-1}). Секстичный потенциал дает результат $\omega_e y_e = 0.62 \text{ см}^{-1}$, близкий к экспериментальному (0.93 см^{-1}). Таким образом, расчеты методом CVPT4 требуют использования секстичного поля, а квартичное поле дает недопустимую ошибку.

Молекула формальдегида (6 степеней свободы) была использована для сопоставления эффективности квантово-химических методов DFT-B3LYP и MP2 для расчета секстичных силовых постоянных. Было найдено, что MP2 обеспечивает высокую степень гладкости гессиана и численную стабильность расчета секстичных силовых постоянных при смещениях ядер в процессе численного дифференцирования, в то время как DFT-B3LYP недостаточно численно стабилен.

Таблица 1 иллюстрирует сходимость CVPT в порядках 2-4-6 при использовании потенциала, полученного методом MP2/aug-cc-pVTZ.

Таблица 1. Колебательные частоты и поправки (см^{-1}) для молекулы формальдегида

Мода	CVPT2	CVPT4	CVPT6	Эксперимент (лит.)
$\nu_1 (A_1)$	(-139.01) 2834.36	(-3.40) 2830.97	(-0.62) 2830.35	2782.4569(10)
$\nu_2 (A_1)$	(-31.80) 1721.16	(0.10) 1721.26	(0.02) 1721.28	1746.00886(13)
$\nu_3 (A_1)$	(-32.34) 1507.75	(-1.01) 1506.74	(-0.05) 1506.69	1500.17474(12)
$\nu_4 (B_1)$	(-16.71) 1180.17	(-1.14) 1179.04	(-0.04) 1179.00	1167.25628(2)
$\nu_5 (B_2)$	(-169.86) 2877.65	(-1.62) 2876.03	(-0.35) 2875.68	2843.3256(10)
$\nu_6 (B_2)$	(-20.28) 1246.66	(-0.92) 1245.73	(0.02) 1245.76	1249.09468(2)

Сопоставление спектроскопических постоянных эффективного гамильтониана данхэмовского типа, рассчитанных в четных порядках для ряда исследованных молекул, обнаружило новую теоретическую закономерность, проиллюстрированную в Таблице 2. Аналогичная закономерность была известна ранее для двухатомных молекул, в которых отсутствуют колебательные резонансы. Найденная закономерность справедлива при условии фиксирования набора резонансов, найденных в первом и втором порядке.

Таблица 2. Взаимосвязь спектроскопических постоянных в различных порядках CVPT

Постоянная	CVPT0	CVPT2	CVPT4	CVPT6	CVPT8
$Y(0,0)$	–	Совпадение		Совпадение	
$\omega(r)$	Совпадение		Совпадение		...
$x(r,s)$	–	Совпадение		Совпадение	
$y(r,s,t)$	–	–	Совпадение		...
$z(r,s,t,u)$	–	–	–	Совпадение	

Молекула этилена была использована для проверки теоретического положения о некорректности расчета постоянных второго порядка Дарлинг-Деннисона в рамках обычной методологии VPT2 (см. формулы (30) и (31)). Прямой расчет коммутатора $[S_1^*, H_1^\dagger]$ с силовым полем, найденным в приближении MP2/cc-pVTZ, дал следующий результат (константы в см^{-1} , “conj.” обозначает эрмитово-сопряженные операторы):

$$[S_1^*, H_1^\dagger] = 5.73 a_3^\dagger a_9^\dagger a_5 a_{12} + 2.65 a_1^\dagger a_{12}^\dagger a_3 a_{11} - 1.30 a_6^\dagger a_{10}^\dagger a_7 a_8 + \text{conj.} \quad (75)$$

Таким образом, в данном случае обнаруженный эффект влияет на три резонанса второго порядка Дарлинг-Деннисона типа 11-11. Интересен пример сопоставления постоянной $K(1^{+1}12^{+1}3^{-1}11^{-1})$, рассчитанной по обычным формулам VPT2 без коррекции на резонансы Ферми (-356.7 см^{-1}), с удалением резонансных знаменателей в VPT2 (-40.42 см^{-1}) и точным методом CVPT2 (-35.12 см^{-1}).

Следующий раздел главы 6 посвящен сравнению различных критериев резонансов Ферми (ФР) на примере молекулы воды. Популярными литературными критериями ФР являются величины $X^{(I)}$, $X^{(II)}$, введенные Мартином с сотр. (1995) [12]. Для ФР типа 2-1 ($2\omega_i \approx \omega_k$) и ФР типа 11-1 ($\omega_i + \omega_j \approx \omega_k$) эти критерии даются выражениями:

$$X^{(I)} = \frac{D_{iik}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\phi_{iik}^2}{4D_{iik}^2}} - 1 - \frac{\phi_{iik}^2}{8\Delta_{iik}^2} \right) \approx -\frac{\phi_{iik}^4}{256\Delta_{iik}^3}, \quad \Delta_{iik} = 2\omega_i - \omega_k, \quad D_{iik} = |(2\nu_i)^* - \nu_k^*|, \quad (76)$$

$$X^{(II)} = \frac{D_{ijk}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}} - 1 - \frac{\phi_{ijk}^2}{4\Delta_{ijk}^2} \right) \approx -\frac{\phi_{ijk}^4}{64\Delta_{ijk}^3}, \quad \Delta_{ijk} = \omega_i + \omega_j - \omega_k, \quad D_{ijk} = |(\nu_i + \nu_j)^* - \nu_k^*|. \quad (77)$$

Здесь (*) обозначает использование невозмущенных ангармонических постоянных, а выражения для колебательных переходов в скобках – невозмущенный обертоны и комбинационный переход, соответственно.

Сопоставление различных резонансных критериев показало что универсальным критерием, не зависящим от выбора единиц, порядка теории возмущений и степени колебательного возбуждения, является резонансный индекс Ξ_j (см. также (23)):

$$\Xi_j = \left| f_j \left(\sum_{l=1}^M (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l \right)^{-1} \right| > \Xi^\dagger, \quad (78)$$

Полезными критериями ФР являются критерии Мартина, которые следует использовать в виде точных формул (левые части (76) и (77)), а также отношение величины недиагонального матричного элемента к разности энергий, $H_{12} / (E_2 - E_1)$. Предложена методика выбора резонансных критериев по допустимой ошибке расчета.

В последнем параграфе Главы 6 рассмотрены примеры расчета коэффициентов колебательных полиад для молекул воды, формальдегида и этилена. На примере анализа ангармонических колебаний многих молекул мы установили, что размерность целочисленного пространства резонансных векторов обычно точно или приближенно равна полной размерности (числу нормальных мод) минус единица, откуда следует вывод о тенденции к единственности полиадного вектора (см. главу 3). Хотя встречаются и аномальные случаи (в молекуле $O=CFH$ найдено лишь четыре сильных резонанса), при отборе резонансов и построении подходящего вида вектора полиадных коэффициентов можно руководствоваться этим дополнительным соображением.

Предложенная нами техника построения вектора полиадных коэффициентов основана на выявлении всех резонансов первого и второго порядка (с учетом типа 11-11, требующего использования полного квартичного потенциала), их упорядочивания по убыванию величины резонансного индекса Ξ_j (78) и дальнейшего векторного анализа с учетом двух дополнительных критериев, необходимых для отсева случайных вырождений. А именно, величина числителя в (78) должна быть достаточно большой ($f_j > f^\dagger$), а знаменатель должен превышать пороговое значение, $\Omega_j = \sum_{l=1}^M (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l > \Omega^\dagger$.

Серия численных экспериментов позволила установить универсальную величину резонансного индекса $\Xi_j = 0.05-0.10$, подходящую для анализа резонансов новых молекул. Найденная форма вектора полиадных коэффициентов оказалась такой:

$$P = 4 (v_1 + v_5 + v_9 + v_{11}) + 2 (v_2 + v_3 + v_6 + v_{12}) + v_4 + v_7 + v_8 + v_{10}. \quad (79)$$

В следующей главе 7 изучены полиадные векторы и для более сложных молекул, включая 1,1-дифторэтилен, бицикло[1.1.0]бутан и 1,3-бутадиен.

Завершающая глава 7 посвящена интерпретации колебательных спектров ряда молекул, выполненной с помощью разработанной методологии операторной теории возмущений Ван Флека (CVPT2/4). К их числу относятся молекулы, обладающие поворотной изомерией (1,3-бутадиен и акрилоилфторид), а также вещества, обладающие биологической значимостью (урацил, порфин).

Ангармонический колебательный анализ и интерпретация экспериментальных спектров проводились с целью проверки эффективности разработанной методологии CVPT2/4, проведения колебательного отнесения с помощью неэмпирического предсказания спектров (в том числе для смесей поворотных изомеров), оценок степени точности предсказания колебательных состояний (главным образом фундаментальных частот). Подробно изучены эффекты колебательных резонансов, полиадные структуры, а для молекул меньшего размера – колебательные поправки четвертого порядка.

Гармонические частоты дигалогенидов метана (CH_2F_2 , CH_2Cl_2 , CH_2FCl) были оптимизированы в расчете методом CVPT4 с секстичным полем (MP2/сс-pVTZ) путем подгонки фундаментальных частот к экспериментальным. Сравнение гармонических частот с их аналогами, полученными неэмпирическим методом CCSD(T)/aug-сс-pVQZ, выявило высокую степень их близости (среднее уклонение $\sim 2 \text{ см}^{-1}$). Этот результат свидетельствует в пользу адекватности использованных моделей и обосновывает метод «гибридного» ангармонического поля (MP2+CCSD(T)) для предсказания колебательных спектров, в котором гармонические частоты рассчитываются на более высоком уровне.

Пятиатомная молекула дифторметана была изучена наиболее подробно. Найденная форма полиадных коэффициентов имеет следующий вид:

$$P = 16 (v_1 + v_6) + 8 v_2 + 7 (v_5 + v_8) + 6 (v_3 + v_7 + v_9) + 2 v_4. \quad (80)$$

В качестве дополнительного теста была выполнена подгонка масштабирующих множителей гармонического силового поля (ММСП), полученного на уровне MP2/сс-pVTZ с целью максимального приближения расчетных и фундаментальных частот. Были получены следующие оптимизированные величины ММСП: S_1 (CF_2 вал.) = 0.92384, S_2 (CH_2 вал.) = 0.88927, S_3 (CH_2 деф.) = 0.92874, и S_4 (FCF деф.) = 0.97875. Повторный расчет гармонических частот с исправленным гармоническим силовым полем дал среднюю абсолютную ошибку в фундаментальных частотах, равную 5.4 см^{-1} , что заметно хуже, чем ошибка неэмпирического метода CVPT4 с использованием гибридного потенциала MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/aug-сс-pVQZ, равная 1.7 см^{-1} .

На Рисунке 1 показаны отклонения предсказанных фундаментальных частот дифторметана от экспериментальных при расчете методом CVPT4 и вариантами гибридного силового поля MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/(aug)-cc-pV(T,Q)Z, а также методом ММСП.

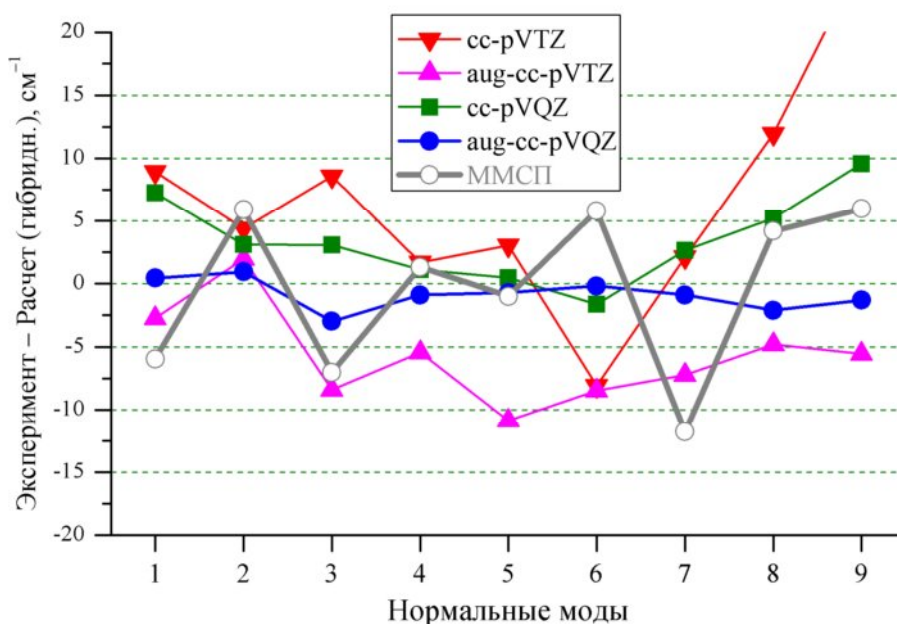


Рисунок 1. Уклонения предсказанных фундаментальных частот дифторметана.

В качестве завершающего теста на примере дифторметана с использованием гибридной схемы MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (последний метод использован для расчета гармонических частот) были сопоставлены фундаментальные частоты, рассчитанные вариационным методом с использованием программы RuVCI (Сибяев и Криттенден, 2016) и базисным набором с десятикратным возбуждением по каждой нормальной моде (VCI(10)). Результаты расчетов показали, что среднее абсолютное отклонение в рассчитанных фундаментальных частотах для методов CVPT4 и VCI(10) с идентичным вариантом секстичного силового поля, вращательных и кориолисовых постоянных (ζ_{kl}^{α}) в качестве исходных данных гамильтониана составило 0.20 см^{-1} , что подтверждает более ранние литературные данные о сопоставимой точности вариационного и пертурбативного подходов (CVPT4).

Шестиатомная молекула 1,1-дифторэтилена была использована для сравнения гармонических частот (см^{-1}), оптимизированных методом Миани с сотр. [8] в рамках ангармонического расчета методом CVPT4 (см. колонку (2) в Таблице 3), с неэмпирическими величинами гармонических частот, найденными для различных уровней квантово-механического расчета (колонки (1),(3),(4) в Таблице 3).

Таблица 3. Сопоставление полуэмпирических и неэмпирических гармонических частот молекулы 1,1-дифторэтилена (Δ – разность между величинами в разных колонках)

Мода, Симм.	MP2/ cc-pVTZ	Δ , (2–1)	Оптим., CVPT4	Δ , (3–2)	CCSD(T)/ cc-pVTZ	Δ , (4–2)	CCSD(T)/ cc-pVQZ
	(1)		(2)		(3)		(4)
A ₁ : ω_1	3249.6	-38.6	3211.0	0.5	3210.6	3.1	3207.9
A ₁ : ω_2	1786.4	-11.8	1774.6	-3.6	1778.2	-1.3	1775.9
A ₁ : ω_3	1425.0	-2.4	1422.6	0.2	1422.4	6.6	1416.0
A ₁ : ω_4	950.3	-8.2	942.1	-0.5	942.6	1.2	940.9
A ₁ : ω_5	559.3	-5.1	554.2	-0.6	554.8	-0.1	554.3
A ₂ : ω_6	731.8	-6	725.8	2.7	723.2	3.0	722.9
B ₁ : ω_7	3363.7	-47.7	3316.0	-1.1	3317.1	-1.4	3317.4
B ₁ : ω_8	1350.8	-14	1336.8	-17.3	1354.2	-3.4	1340.2
B ₁ : ω_9	972.4	0.4	972.8	0.3	972.5	4.0	968.8
B ₁ : ω_{10}	441.5	-3.7	437.8	0.0	437.8	2.3	435.5
B ₂ : ω_{11}	814.2	6.5	820.7	5.1	815.6	6.3	814.4
B ₁ : ω_{12}	647.8	-29.2	618.6	-5.9	624.5	-4.1	622.7

Анализ Таблицы 3 показывает, что остаточные отклонения имеют порядок квантово-химических поправок высокого уровня, полный учет которых в настоящее время возможен лишь для малых молекул. Полученный результат служит обоснованием использования гибридной схемы аппроксимации ангармонического потенциала для неэмпирического предсказания колебательных спектров полужестких молекул.

Для 1,1-дифторэтилена был получен следующий вид полиадного квантового числа:

$$P = 14 (v_1 + v_7) + 8 v_2 + 6 (v_3 + v_8) + 4 (v_4 + v_9) + 3 (v_6 + v_{11} + v_{12}) + 2 (v_5 + v_{10}). \quad (81)$$

Основной расчет ангармонических колебательных состояний далее проводился с разбиением матрицы гамильтониана в вариационной части задачи на полиадные блоки. В Таблице 4 представлены фундаментальные частоты 1,1-дифторэтилена, рассчитанные неэмпирически в четвертом порядке теории возмущений (CVPT4) с использованием трех различных вариантов секстичного силового поля, полученных с помощью: (1) основного метода MP2/cc-pVTZ, (2) и (3) гибридного поля с заменой гармонических частот на величины, рассчитанные методом CCSD(T)/cc-pVTZ и CCSD(T)/cc-pVQZ.

Таблица 3. Фундаментальные частоты (см^{-1}) молекулы 1,1-дифторэтилена, полученные методом CVPT4 с гибридным силовым полем (MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/сс-pV(T,Q)Z) и их сопоставление с экспериментальными данными

Мода	MP2/ сс-pVTZ (1)	Δ , (2)–(1)	Гибридрн., сс-pVTZ (2)	Δ , (3)–(2)	Гибридрн., сс-pVQZ (3)	Δ , (4)–(3)	Эксп., (газ) (4)
A_1							
ν_1	3088.3	30.5	3059.0	1.2	3053.2	-4.6	3057.8
ν_2	1743.4	15.1	1735.0	6.7	1729.1	0.8	1728.3
ν_3	1366.6	7.7	1358.2	-0.7	1352.4	-6.5	1358.9
ν_4	934.7	9.1	926.3	0.7	924.4	-1.3	925.6
ν_5	555.0	5.3	550.3	0.6	549.8	0.1	549.7
A_2							
ν_6	717.0	8.8	705.6	-2.6	705.1	-3.1	708.2
B_1							
ν_7	3226.8	51.2	3176.7	1.1	3176.0	0.4	3175.6
ν_8	1318.2	16.8	1314.7	13.3	1304.3	2.9	1301.4
ν_9	954.7	0.8	953.7	-0.2	949.8	-4.1	953.9
ν_{10}	441.5	4.4	437.1	0.0	434.8	-2.3	437.1
B_2							
ν_{11}	798.3	-3.8	797.0	-5.1	795.7	-6.4	802.1
ν_{12}	639.2	29.7	615.6	6.1	613.6	4.1	609.5

Продоланный неэмпирический ангармонический колебательный анализ ряда молекул большего размера позволил успешно интерпретировать их экспериментальные спектры ИК и КР. На Рисунках 2-5 ниже сопоставлены предсказанные и экспериментальные спектры 1,3-бутадиена и акрилоилфторида, обладающих конформационной изомерией.

Сопоставление неэмпирически предсказанных и экспериментальных ИК спектров в газовой фазе показывает, что расчет правильно передает положения полос, их относительные интенсивности, а также хорошо моделирует эффекты множественных резонансов Ферми, что критически важно для интерпретации реальных спектров.

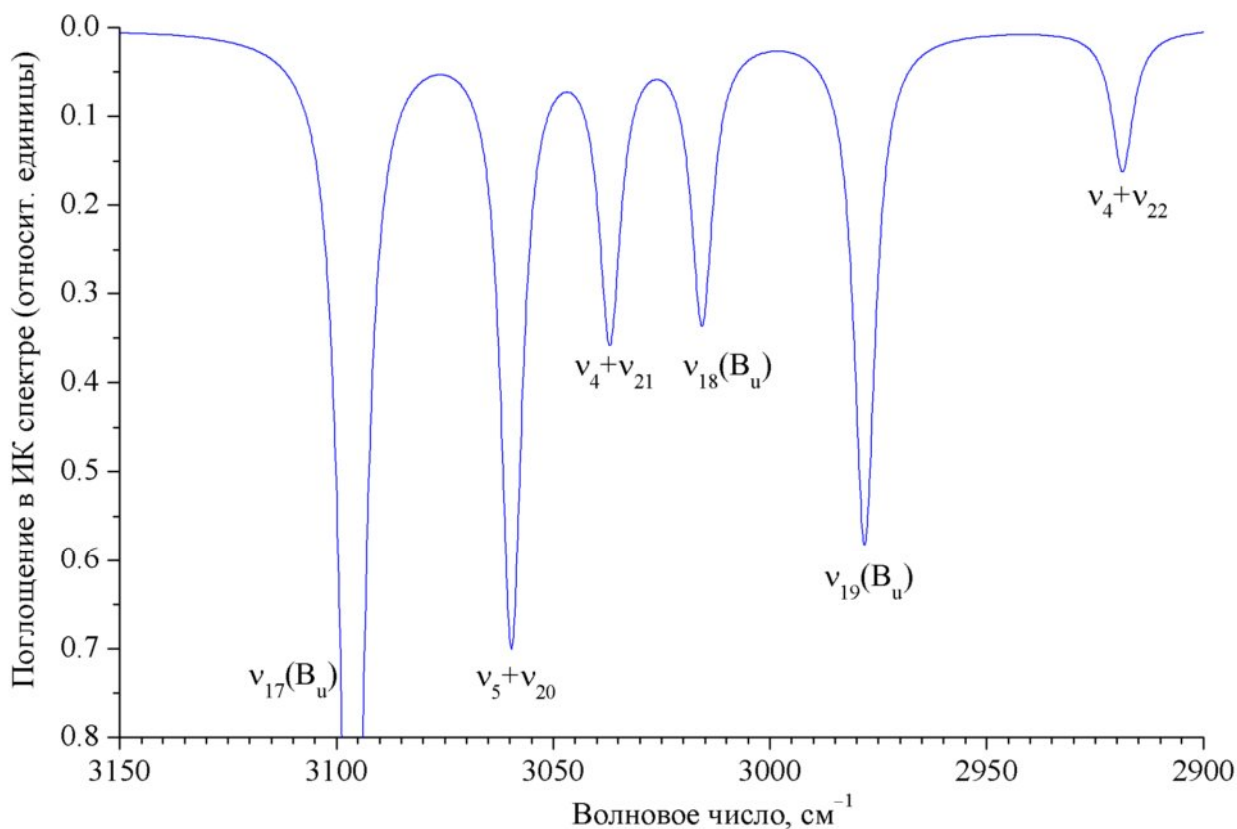


Рисунок 2. Рассчитанный колебательный ИК спектр транс-1,3-бутадиена в диапазоне $3150 - 2900 \text{ см}^{-1}$. Пики смоделированы функцией Лоренца с полушириной 3 см^{-1} .

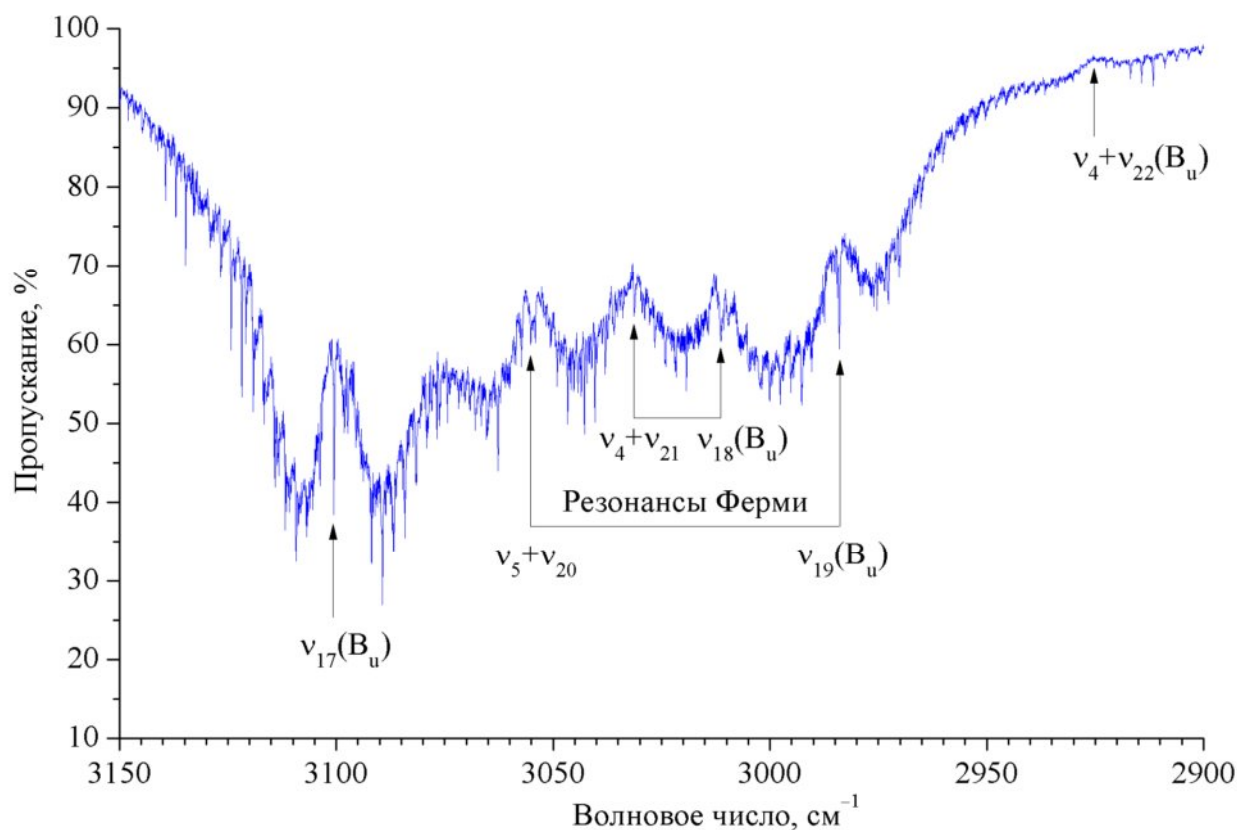


Рисунок 3. Экспериментальный ИК спектр 1,3-бутадиена (разрешение 0.1 см^{-1}) в диапазоне $3150 - 2900 \text{ см}^{-1}$ при температуре 25°C и давлении 32 торр.

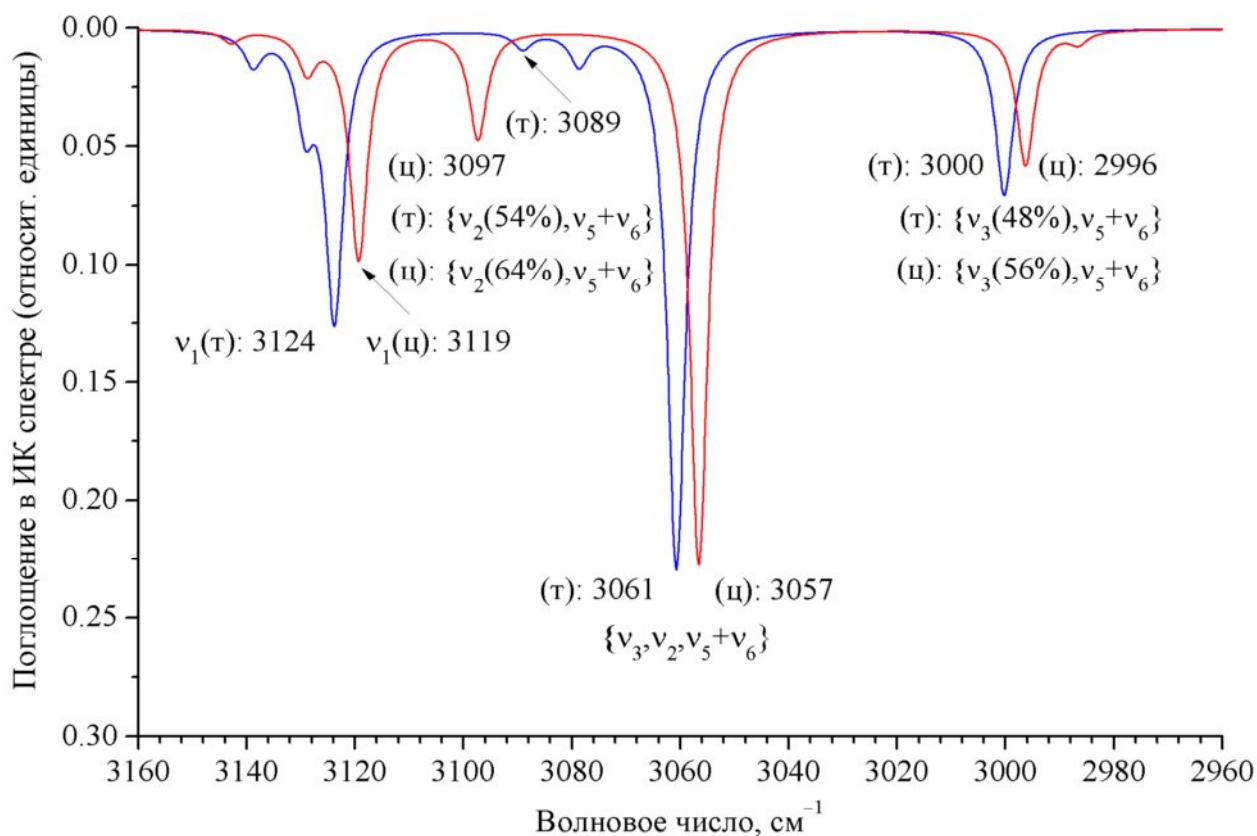


Рисунок 4. Рассчитанный ИК спектр транс ((τ), синий) и цис ((ц), красный) конформеров молекулы акрилоилфторида в спектральном диапазоне 3160 – 2960 см^{-1} .

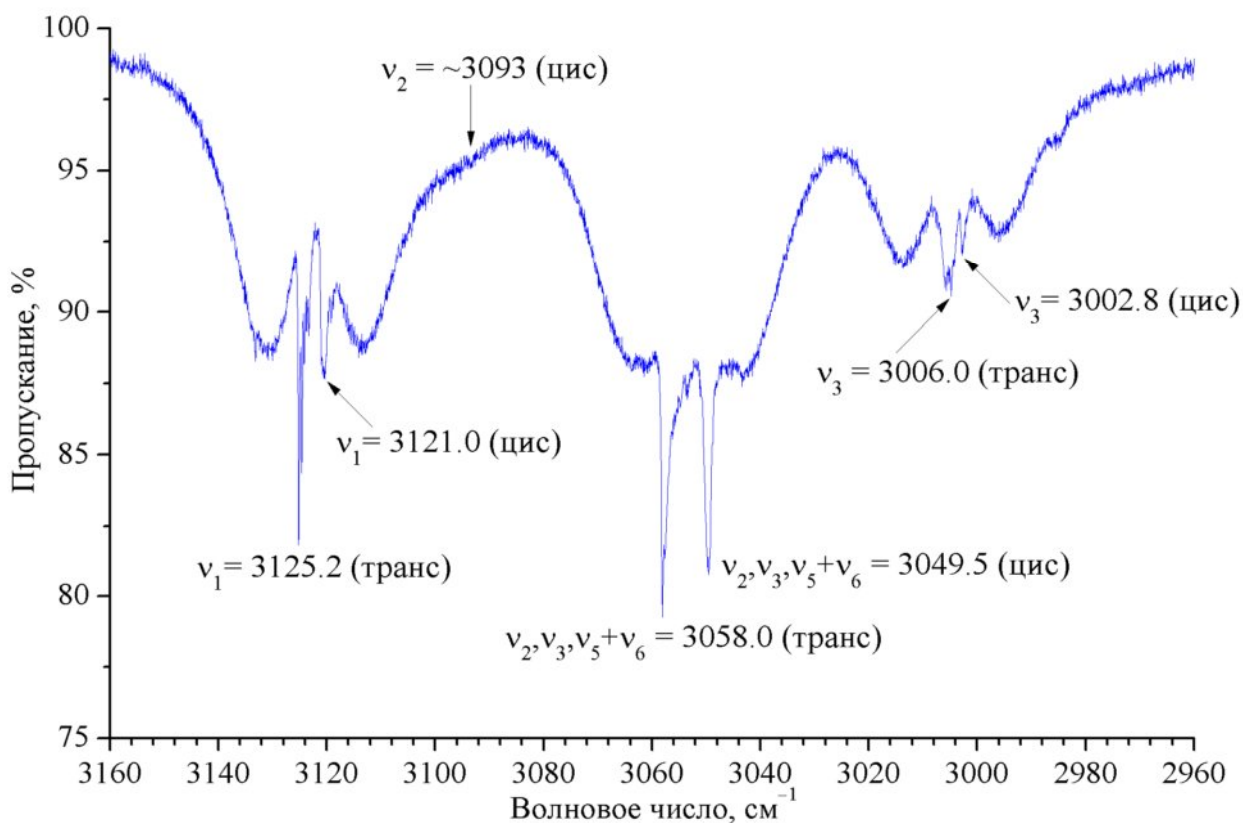


Рисунок 5. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида (разрешение 0.1 см^{-1}) в диапазоне 3160 – 2960 см^{-1} при температуре 25°C и давлении 51 торр.

Немалый интерес представляет проведенная подробная интерпретация спектров комбинационного рассеяния 1,3-бутадиена в газовой фазе в диапазоне $3200\text{--}100\text{ см}^{-1}$, измеренных при комнатной (25°C) и более высокой температуре (250°C), при которой доля гош-конформера возрастает до $\sim 20\%$. Отнесение наблюдаемых колебательных переходов для транс- и гош-конформеров в спектрах этой молекулы было выполнено на основе неэмпирического расчета с использованием метода CVPT2 и гибридного квартичного поля MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/сс-pVTZ. Рисунок 6 иллюстрирует пример интерпретации спектров в диапазоне $1800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$.

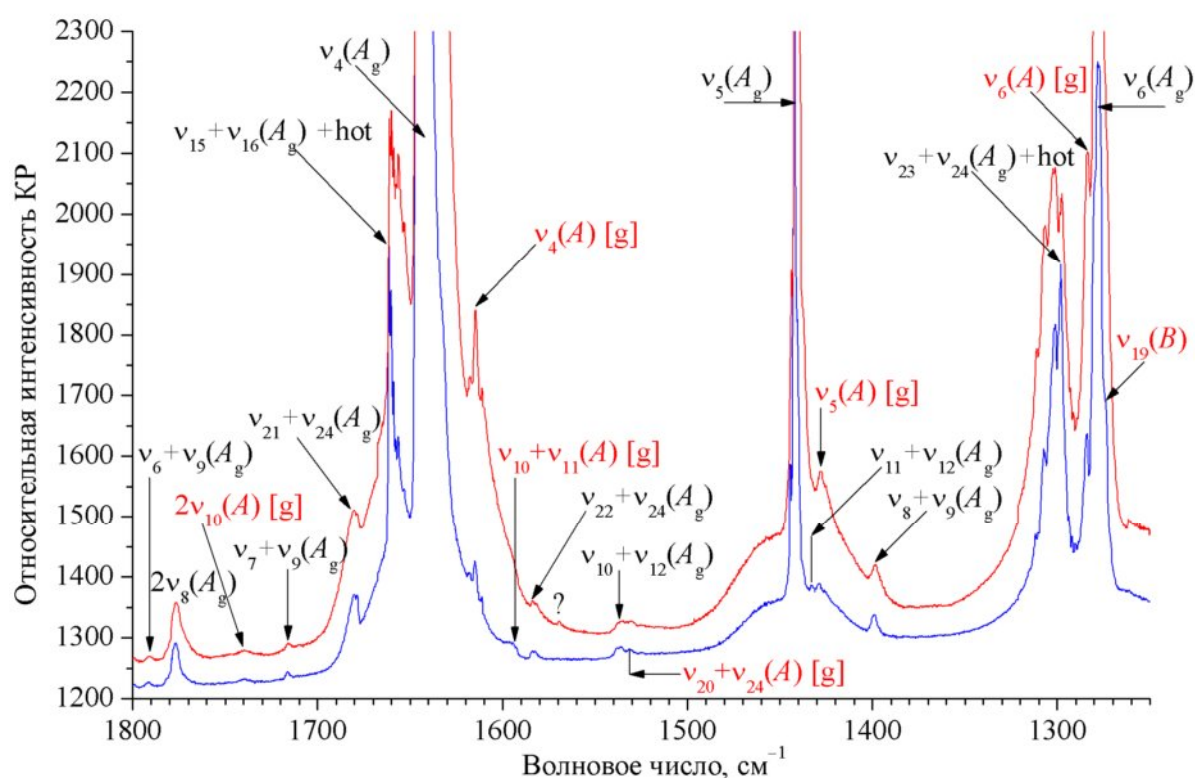


Рисунок 6. Спектр комбинационного рассеяния 1,3-бутадиена в газовой фазе при 25°C (синий цвет) и 250°C (красный цвет, верхняя кривая) в диапазоне $1800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$.

Неэмпирическое предсказание колебательных переходов и их интенсивностей позволили выполнить наиболее полную из существующих на сегодняшний день интерпретацию ИК (в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и КР спектров этой молекулы в газовой фазе. Для транс-конформера, впервые была проведена интерпретация ИК спектров в области C–H валентных колебаний, существенно возмущенными множественными резонансами, а также сделана интерпретация большинства бинарных комбинационных тонов. Для гош-конформера, была получено отнесение большинства фундаментальных переходов, за исключением ν_{13} и ν_{16} , спектральные проявления которых не обнаружены.

В главе 7 также представлены результаты изучения колебательных спектров бициклобутана и урацила, выполненные с помощью CVPT2 и гибридного силового поля. Для урацила были использованы литературные данные по экстраполированным к полному базисному набору «наилучшим теоретическим» гармоническим колебательным частотам. Расчет позволил, в частности, смоделировать экспериментально наблюдаемую картину множественных резонансов в области $1780\text{-}1680\text{ см}^{-1}$.

Наиболее сложной из изученных явилась молекула порфина, изображенная на Рисунке 7. Для расчета ее колебательного спектра было использовано упрощенное полудиAGONАЛЬНОЕ квартичное силовое поле, рассчитанное экономичным квантово-механическим методом гибридного функционала плотности DFT-B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p). Реализованный интерфейс с программным пакетом Gaussian'09 дал возможность проведения квантово-механического расчета силового поля в режиме многопоточности на суперкомпьютере МГУ «Чебышев», что позволило рассчитать исходные данные для ангармонического расчета менее чем за неделю. Расчет ангармонических колебательных спектров порфина позволил провести уверенную интерпретацию ее экспериментальных спектров ИК, КР и спектров неупругого рассеяния нейтронов.

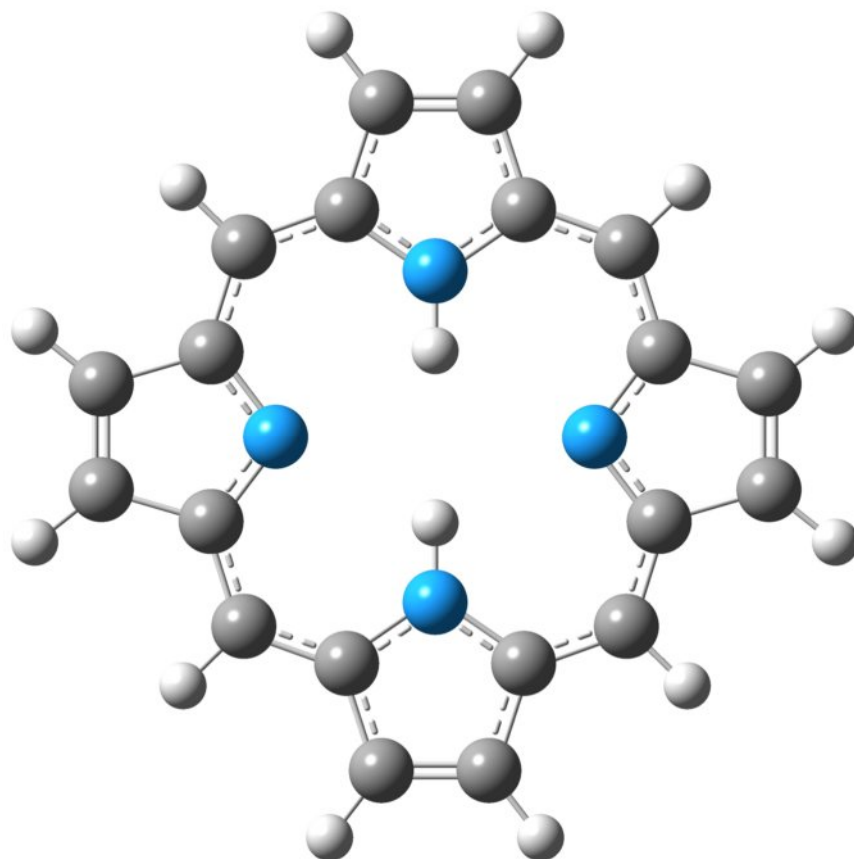


Рисунок 7. Модель молекулы порфина.

ВЫВОДЫ:

1. На основе операторной теории возмущений Ван Флека (CVPT) и колебательного гамильтониана Ватсона разработана и реализована новая методология решения многомерного колебательного уравнения Шредингера для изолированных полужестких молекул во втором, четвертом и более высоких порядках, использующая аналитические операторные преобразования. Новая реализация CVPT обеспечивает прямой расчет ангармонических спектроскопических постоянных мультирезонансного эффективного гамильтониана и позволяет на более высоком уровне подойти к изучению ряда ее теоретических проблем: сходимости, обработки резонансов, расчета интенсивностей, полиадной структуры состояний, и пр. Расчет поправок четвертого порядка повышает точность предсказания ангармонических колебательных состояний по сравнению с обычным вторым порядком.

2. Разработанная методология CVPT дополнена набором быстрых алгоритмов для алгебраических операторных преобразований над операторными полиномами. При увеличении размера молекулы, CVPT более перспективна по сравнению с вариационным методом в плане вычислительных ресурсов вследствие существенного уменьшения размерности матриц в вариационной части задачи.

3. Предложен новый безразмерный критерий колебательных резонансов в любом порядке теории возмущений, ассоциированный с численными коэффициентами при операторах, обеспечивающих аннулирование недиагональных взаимодействий в процессе приведения гамильтониана к (квази)диагональному виду.

4. Развита теория колебательных полиад многоатомных полужестких молекул. На основе CVPT разработан новый метод расчета формулы полиадного квантового числа многоатомной молекулы.

5. Установлена новая закономерность попарного равенства в смежных четных порядках теории возмущений для постоянных ангармоничности многоатомной молекулы, аналогичная случаю двухатомной молекулы, при условии использовании унифицированной стратегии обработки резонансов.

6. На основе алгебры кватернионов усовершенствован метод определения молекулярно-фиксированной системы координат Экарта, основанный на минимизации суммы масс-взвешенных квадратов расстояний между атомами в равновесной и смещенной конфигурациях.

7. Доказано, что обычный метод учета влияния резонансов Ферми на резонансные постоянные Дарлинг-Деннисона второго порядка путем удаления резонансных знаменателей, вообще говоря, дает неверные результаты. Решение ангармонической колебательной задачи на основе операторной методологии CVPT лишено этого дефекта.

8. Вычисление явного вида генераторов унитарных преобразований операторов в первом и более высоких порядках обеспечивает удобство расчета интенсивностей колебательных переходов в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния.

9. Получен достоверный вид формулы для расчета ангармонической колебательной энергии нулевого состояния в аналитическом варианте теории возмущений второго порядка, не требующей учета резонансных эффектов.

10. Обоснован полуэмпирический метод «гибридной» аппроксимации ангармонического потенциала, основанный на комбинировании гармонических силовых постоянных, полученных на высоком уровне квантово-механического расчета методом связанных кластеров (CCSD(T)), с ангармоническими силовыми постоянными, получаемыми более экономичным методом Мёллера-Плессета второго порядка (MP2).

11. Небольшое число и средний уровень сложности формул, лежащих в основе настоящей реализации операторной колебательной теории возмущений Ван Флека, свидетельствуют о преимуществе предложенного подхода по сравнению с традиционной реализацией колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2), основанной на выводе большого числа аналитических выражений в общем виде с удалением слагаемых с резонансными знаменателями. Данное преимущество проявляется в повышении степени надежности и достоверности результатов, а также в возможности проведения расчетов в четвертом и более высоких порядках.

12. Продемонстрирована эффективность предложенной методологии CVPT на примере ряда достаточно больших молекул (акрилоилфторид, 1,3-бутадиен, урацил), в том числе с поворотной изомерией. Использование аналитического варианта колебательной теории возмущений второго порядка, полудиagonalного силового поля и экономичного метода гибридного функционала плотности DFT-B3LYP/6-31+G(d,p) позволило изучить колебательные спектры биологически важной молекулы порфина, содержащей 38 атомов.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Stanton J. F. Semiclassical Transition State Theory Based on Fourth-order Vibrational Perturbation Theory: The Symmetrical Eckart Barrier // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – V. 7. – No. 14. – P. 2708–2713.
- [2] Papoušek D., Aliev M. R. “Molecular Vibrational/Rotational Spectra”, (Academia, Prague, 1982). 323 P.
- [3] Aliev M. R., Watson J. K. G. “Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semi-rigid Molecules” Ch. 1, P. 1-67. In: *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, V. III. Edited by K. N. Rao, (Academic Press, New York. 1985).
- [4] Watson J. K. G. Simplification of the Molecular Vibration-Rotation Hamiltonian // *Mol. Phys.* – 1968. – V. 15. – No. 5. – P. 479–490.
- [5] Birss F. W., Choi J. H. Contact Transformation and its Application to the Vibrational Hamiltonian // *Phys. Rev. A* – 1970. – V. 2. – No. 4. – P. 1228–1238.
- [6] Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic Force Constant Calculations // *Mol. Phys.* – 1972. – V. 24. – No. 6. – P. 1265–1290.
- [7] Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J. E. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101. – No. 10. – P. 2550–2560.
- [8] Miani A., Cane E., Palmieri P., Trombetti A., Handy N. C. Experimental and theoretical anharmonicity for benzene using density functional theory // *J. Chem. Phys.* 2000. – V. 112. – No. 1. – P. 248–259.
- [9] Primas H. Generalized Perturbation Theory in Operator Form // *Rev. Mod. Phys.* – 1963. – V. 35. – No. 3. – P. 710–712.
- [10] Sibert E. L. III Theoretical Studies of Vibrationally Excited Polyatomic Molecules Using Canonical Van Vleck Perturbation Theory // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88. – No. 7. – P. 4378–4390.
- [11] Kellman M. E. Approximate Constants of Motion for Vibrational Spectra of Many-Oscillator Systems with Multiple Anharmonic Resonances // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 93. – No. 9. – P. 6630–6635.
- [12] Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R., François J.-P. The anharmonic force field of ethylene, C₂H₄, by means of accurate ab initio calculations // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – No. 7. – P. 2589–2602.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Krasnoshchekov S. V., Craig N. C., Boopalachandran P., Laane J., Stepanov N. F. Anharmonic Vibrational Analysis of the Infrared and Raman Gas-Phase Spectra of *s-trans*- and *s-gauche*-1,3-Butadiene // J. Phys. Chem. A – 2015. – V. 119. – No. 43. – P. 10706–10723.
2. Krasnoshchekov S. V., Vogt N., Stepanov N. F. Ab Initio Anharmonic Analysis of Vibrational Spectra of Uracil Using the Numerical-Analytic Implementation of Operator Van Vleck Perturbation Theory // J. Phys. Chem. A – 2015. – V. 119. – No. 25. – P. 6723–6737.
3. Krasnoshchekov S. V., Stepanov N. F. Nonempirical Anharmonic Vibrational Perturbation Theory Applied to Biomolecules: Free-Base Porphin // J. Phys. Chem. A – 2015. – V. 119. – No. 9. – P. 1616–1627.
4. Krasnoshchekov S. V., Isayeva E. V., Stepanov N. F. Criteria for first- and second-order vibrational resonances and correct evaluation of the Darling-Dennison resonance coefficients using the canonical Van Vleck perturbation theory // J. Chem. Phys. – 2014. – V. 141. – No. 23. – P. 234114(1–16).
5. Krasnoshchekov S. V., Isayeva E. V., Stepanov N. F. Determination of the Eckart molecule-fixed frame by use of the apparatus of quaternion algebra // J. Chem. Phys. – 2014. – V. 140. – No. 15. – P. 154104(1–7).
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Березин М.К., Степанов Н.Ф., Краснощекоев С.В. Теоретическая интерпретация колебательного спектра бицикло[1.1.0]бутана в рамках неэмпирической ангармонической модели // Опт. и спектр. – 2014. – Т. 117. – № 3. – С. 381–388.
7. Krasnoshchekov S. V., Craig N. C., Stepanov N. F. Anharmonic Vibrational Analysis of the Gas-Phase Infrared Spectrum of 1,1-Difluoroethylene Using the Operator Van Vleck Canonical Perturbation Theory // J. Phys. Chem. A – 2013. – V. 117. – No. 14. – P. 3041–3056.
8. Krasnoshchekov S. V., Stepanov N. F. Polyad quantum numbers and multiple resonances in anharmonic vibrational studies of polyatomic molecules // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139 – No. 18. – P.184101(1–16).
9. Krasnoshchekov S. V., Isayeva E. V., Stepanov N. F. Numerical-Analytic Implementation of the Higher-Order Canonical Van Vleck Perturbation Theory for the Interpretation of

Medium-Sized Molecule Vibrational Spectra // *J. Phys. Chem. A* – 2012. – V. 116. – No. 14. – P. 3691–3709.

10. Краснощеков С. В., Нечаев В. В., Исаева Е. В., Степанов Н. Ф. Расчет ангармонической интенсивности в колебательных спектрах комбинационного рассеяния и полная интерпретация колебательного спектра транс-1,3-бутадиена // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия.* – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 27–37.

11. Тен Г. Н., Нечаев В. В., Краснощеков С. В. Интерпретация колебательного ИК спектра урацила с использованием ангармонического расчета частот и интенсивностей во втором порядке теории возмущений // *Опт. Спектр.* – 2009. – Т. 107. – № 6. – С. 1005–1013.

12. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф. Ангармонические силовые поля и теория возмущений в интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул // *Журн. Физ. Хим.* – 2008. – Т. 82. – № 4. – С. 690–701.

13. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // *Журн. Физ. Хим.* – 2007. – Т. 81. – № 4. – С. 680–689.

14. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф. Определение равновесной геометрии молекулы с использованием данных микроволновых спектров и теоретических постоянных колебательно-вращательного взаимодействия // *Журн. Физ. Хим.* – 2006. – Т. 80. – № 9. – С. 1636–1644.

15. Краснощеков С. В., Тюлин В. И., Степанов Н. Ф. Оценка точности определения масштабирующих множителей квантово-механического гармонического силового поля многоатомной молекулы методом статистического анализа // *Журн. Физ. Хим.* – 2003. – Т. 77. – № 7. – С. 1260–1263.

16. Baird M. S., Spencer K., Krasnoshchiokov S. V., Panchenko Yu. N., Stepanov N. F., De Maré G. R.. Ab initio vibrational analysis of cyclopropene, its fluoro derivatives, and their deuterio analogues // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – No. 13. – P. 2363–2371.

17. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф., Панченко Ю. Н. Влияние масштабирования квантово-механического силового поля на частоты и формы нормальных колебаний молекулы // *Журн. Структ. Хим.* – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 210–216.

18. Краснощеков С. В., Абраменков А. В., Панченко Ю. Н. Программное обеспечение масштабирования квантово-механического силового поля молекулы // Журн. Физ. Хим. – 1997. – Т. 71. – № 3. – С. 497–501.
19. Pupyshev V. I., Stepanov N. F., Krasnoshchiokov S. V., De Maré G. R., Panchenko Yu. N. Some aspects of scaling the molecular quantum mechanical force field // J. Mol. Struct. – 1996. – V. 376. – P. 363–368.
20. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V. All ab initio vibrational study of rotational isomerism in oxalyl fluoride, $O=CF-CF=O$, and acryloyl fluoride, $O=CF-CH=CH_2$ // Chem. Phys. – 1990. – V. 147. – No. 1. – P. 65–75.
21. Bock Ch.W., McDiarmid R., Panchenko Yu.N., Pupyshev V.I., Krasnoshchiokov S.V. Transferability of quantum mechanical force field scale factors between conjugated hydrocarbons // J. Mol. Struct. – 1990. – V. 222. – No. 3-4. – P. 415–429.
22. Panchenko Y. N., Krasnoshchiokov S. V., Bock C. W. Ab initio vibrational analysis of three rotamers of 2-propen-1-imine, $H_2C=CH-NC=N-H$, and methanimine, $H_2C=N-H$ // J. Comput. Chem. – 1988. – V. 9. – No. 1. – P. 443–454.
23. Бурчак Г. Ф., Краснощеков С. В., Панченко Ю. Н., Пупышев В. И. Отнесение нормальных колебаний молекул по симметрии // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия. – 1988. – Т. 29. – № 4. – С. 359–362.
24. Краснощеков С. В., Абраменков А. В., Панченко Ю. Н. Определение масштабирующих множителей молекулярных силовых полей методом наименьших квадратов с использованием псевдообратной матрицы // Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2, Химия. – 1985. – Т. 26. – № 1. – С. 29–33.
25. Краснощеков С. В., Абраменков А. В., Панченко Ю. Н., Матвеев В. К., Пентин Ю. А. Нахождение зависимых координат и коэффициентов линейной зависимости в системе внутренних естественных координат молекул // Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2, Химия. – 1984. – Т. 25. – № 4. – С. 357–361.