

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Чан Сюаньхао

**Систематические неэмпирические прямые методы
описания колебательно-вращательных состояний
полужестких молекул на основе методов возмущений**

1.4.4. — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Краснощеков Сергей Вадимович**,
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Первалов Валерий Иннокентьевич**,
доктор физико-математических наук, институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, отделение спектроскопии атмосферы, лаборатория теоретической спектроскопии, главный научный сотрудник

Соломоник Виктор Геннадьевич,
доктор химических наук, профессор, Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, факультет неорганической химии и технологии, кафедры физики, профессор

Зобов Николай Федорович,
Кандидат физико-математических наук, институт прикладной физики РАН, отделение нелинейной динамики и оптики, отдел микроволновой спектроскопии, старший научный сотрудник

Защита состоится «16» июня 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертации научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте Диссовет: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2529>

Автореферат разослан «_» мая.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Современный уровень экспериментального развития колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения в ИК диапазоне для многоатомных молекул обеспечивает исключительно эффективный инструментарий для дистанционного неразрушающего изучения, который позволяет получить не только качественную, но и количественную информацию для физических, атмосферных, а также астрохимических процессов. При применении данного метода основными критериями являются точность и полнота получаемых спектральных параметров. Для интерпретации тонких структур спектра таких молекул необходимо развивать как экспериментальные техники, так и теоретические методы.

В настоящее время быстрое развитие квантово-химических методов обуславливает прогресс вычислительной молекулярной спектроскопии. Её основными задачами являются решение электронного/ядерного уравнения Шредингера и расчёт интенсивностей спектральных переходов. Для моделирования колебательно-вращательных переходов, наиболее распространенный метод основывается на вариационном принципе (например, программы DVR3D, VTET, TROVE, и т.д.), и методе колебательно-самосогласованного поля (VSCF, VRCI в программе MULTIMODE). Применение таких подходов основывается на глобальной потенциальной поверхности, построенной на основе высокоточного решения электронной задачи. Решение колебательно-вращательной задачи приближается к точному с возрастанием количества использованных базисных функций. Однако масштабируемость вариационного подхода является неустранимой проблемой и лимитирует его применение. Для достижения требуемой точности необходимо использовать определенное количество базисных функций для каждой степени свободы, что приводит к экспоненциальному росту количества функций с возрастанием числа атомов. В настоящее время, данный подход на практике применяется только для трех- или четырехатомных молекул, содержащих не более 14 электронов.

По сравнению с вариационным методом, теория возмущений (ТВ) исторически является основным методом для получения полуэмпирических

моделей и, следовательно, применяется в исследовании взаимодействующих колебательных полос. В зависимости от использованного порядка теории возмущений, данный метод обеспечивает различные порядки приближения для решения колебательно-вращательного уравнения Шредингера. Важно отметить, что теория возмущений является подходящим выбором для описания так называемых полужестких молекул. В отличие от вариационного подхода, обеспечивающего глобальное описание спектральных характеристик вплоть до энергии диссоциации молекул, теория возмущений часто применяется для описания низко-возбужденных колебательных состояний на основе используемого разложения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) около равновесной геометрии молекул. Однако необходимо отметить, что описание энергетических характеристик (первые и старшие производные) хорошо обеспечивается около минимума поверхности потенциальной энергии полужестких молекул, и в настоящее время, их расчёт представляет собой рутинную задачу в квантовой химии. Таким образом, несмотря на возможные ограничения при своем применении, теория возмущений является важным альтернативным подходом и представляет собой дополнение вариационного подхода, особенно когда рассматриваются молекулы большего размера.

Необходимо упомянуть, что сильное взаимодействие между колебательными и колебательно-вращательными состояниями (т.е., так называемые колебательный резонанс Ферми и колебательно-вращательный резонанс Кориолиса) вносит определенную сложность при применении теории возмущений. Резонанс между состояниями представляет собой общее явление в связи со сложностью энергетической структуры молекул, его появление означает сильное перемешивание волновых функций между соответствующими близкими по энергии состояниями. В оптическом спектре, резонанс приводит к «отталкиванию» спектральных пиков и перераспределению их интенсивности, также возможно приводит к появлению так называемых «темных» состояний. На практике, определение колебательных и колебательно-вращательных резонансов обычно носит полуэмпирический характер. Таким образом, имеется необходимость разработать метод для априорного определения резонанса, а также найти гибкий способ их правильного учета при помощи теории возмущений, начиная с

ab initio поверхность потенциальной энергии. Более того, для обеспечения практической значимости необходимо развить теоретический метод, а также разработать компьютерную программу, позволяющую обрабатывать реальную молекулярную систему и исследовать её спектроскопические характеристики.

Степень разработанности темы. Колебательно-вращательная теория возмущений обычно реализуется с помощью метода унитарных преобразований, предложенного Ван Влеком в 1920-ых годах (т.н. метод контактных преобразований (КП)). Он изначально был сформулирован в матричном формализме Вильсоном и Ховардом (Wilson, Howard), позже было улучшено в операторном виде в работе Шаффера, Нильсена и Амата (Shaffer, Nielson and Amat). С 1960-ых годов было введено понятие супероператоров в работе Примаса (Primas), позже оно было улучшено Бирссом, Чоем (Birss and Choi), Макушкиным и Тютеревым. Следующий теоретический шаг к экспериментально-определяемому гамильтониану был сделан Ватсоном (Watson) при помощи дополнительных вращательных контактных преобразований. В то же время, значительное число аналитических формул было выведено для специальных целей и конкретных молекул (например, для сесктичных центробежных постоянных ортомбических молекул).

В настоящее время, в области вычислительной спектроскопии широко применяются полученные ранее результаты теории возмущений, интегрируемые с квантовохимическим расчётом. Самый доступный и хорошо известный результат по второму порядку теории возмущений (VPT2) был введен в программу Spectro, разработанную группой Ханди (Handy). Позже он был реализован в известной квантово-химической программе Гауссиан в работах Бароне и Блоино (Barone and Bloino). В 2005 году Ватсон продолжил работу по четвертому и шестому порядку ТВ, чтобы рассчитать колебательную поправку кватричных центробежных постоянных и октичные центробежные постоянные в аналитическом виде. В 2018 году колебательная теория возмущений четвертого порядка (VPT4) была реализована в аналитическом виде в группе Стантона (Stanton) в квантово-химической программе CF0UR.

Со стороны численно-аналитического вычисления, первая попытка реализации колебательной теории возмущений при помощи прямой стратегии была сделана Зайбертом (Sibert) на основе программы VANVLK в 1992 году. Автором был максимально реализован 8-ой порядок колебательной теории возмущений для 6-атомных молекул. Позже, он расширил область применения программы для моделирования колебательно-вращательной задачи. Начиная с 2003 года группа Тютерева разработала пакет программы MOL_CT, MIRS и TENSOR на основе неприводимых тензорных вращательных операторов, редуцированных к точечной группе. Такой подход успешно работает с молекулами, имеющими высокую симметрию.

Как было отмечено выше, одно из важнейших преимуществ метода контактных преобразований заключается в его гибкости учета резонансных членов. Для идентификации возможных колебательных резонансов и получения более точных результатов из VPT2 подхода, используется приорный критерий, называемый тестом Мартина (Martin test). Похожие критерия также применяются в методе DCPT2 (second order degeneracy-corrected perturbation theory), и в других методах обратной стратегии, в том числе в обобщенной теории возмущений второго порядка (second order generalized vibrational perturbation theory GVPT2), в гибридном-DCPT2 (Hybrid-DCPT2, HDCPT2) и обобщенном HDCPT2 (Generalized-HDCPT2, GHDCPT2), а также в методе канонической колебательной теории возмущений (CVPT). Необходимо упомянуть, все вышеупомянутые методы требуют эмпирических значений для определения критериев. В серии работ А.Д. Быкова и А.Н. Дучко было отмечено, что для колебательных состояний молекул типа ассиметричного волчка можно использовать стандартную теорию возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) до высокого порядка, комбинируя её с подходящим методом для повторного суммирования (т.н. ресуммирование). Данный подход, подкрепленный определенными математическими концепциями и теоремами, представляет собой новую систематизированную точку зрения на понятие колебательного резонанса. Существует необходимость обобщения данного подхода на молекулы произвольного типа, при этом особая сложность возникает в связи с присутствием вырождения в нулевом приближении.

Всё вышесказанное обосновывает актуальность и практическую необходимость в построении эффективной вычислительной стратегии, создании программного обеспечения, а также их применение для полужестких молекул типа ассиметричного волчка. Симметрический и сферический волчки требуют особого формализма и не рассматриваются в данной работе.

Целью данной работы является теоретическая разработка и реализация неэмпирического систематического подхода к решению прямой колебательно-вращательной задачи с целью моделирования ИК-спектров многоатомных молекул. **Объектами исследования** являются полужесткие молекулы диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и ацетилена $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, которые относятся к классу астрохимических молекул и исследуются в качестве тестовых примеров разработанных теоретических методов. **Предметом исследования** являются эффективный модельный гамильтониан, энергетические и резонансные структуры молекул диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и ацетилена $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Развитие математического аппарата, позволяющего более эффективно реализовывать универсальный метод контактных преобразований (КП), не требующий явного учета симметрии конкретных молекул.
2. Разработка алгоритма для эффективной реализации КП для молекул типа ассиметричного волчка, исходя из неэмпирической поверхности потенциальной функции и дипольного момента.
3. Финализация решения прямой колебательно-вращательной задачи путем явного неэмпирического расчёта параметров эффективных гамильтониана при помощи метода редукции до шестого порядка в нормально-упорядоченном представлении.
4. Практическая проверка работоспособности разработанной вычислительной стратегии моделирования ИК-спектров на практическом примере.
5. Исследование поведения ряда теории возмущений высокого порядка и связанной с ним сингулярной структуры собственной энергии, отражающей резонансную структуру молекул.

6. Разработка метода и алгоритма расчёта ряда теории возмущений высокого порядка при наличии вырождения и применение подхода для изучения резонансной структуры линейных молекул.

Методология и методы исследования. При выполнении данной работы в основном использованы теории возмущений, в том числе теория возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ), а также операторная теория возмущений (контактных преобразований). Для выполнения моделирования ИК спектра использована теория углового момента. В то же время для интерпретации поведения расходящегося ряда ТВРШ и их ресуммирования был использован комплексный анализ. Алгоритмы для выполнения расчетов и аналитические выкладки осуществлялись на языке программирования FORTRAN и в математической аналитической среде Wolfram Mathematica.

Научная новизна:

1. Впервые разработаны аналитические математические формулы нормального упорядочения вращательных операторов и D-функций Вигнера (неприводимых сферических операторов первого ранга), позволяющие более эффективно реализовывать метод КП для, как и гамильтониана, так и оператора дипольного момента.
2. Впервые разработана схема вычисления редуцированных вращательных параметров в нормально-упорядоченном представлении. В качестве примера для диоксида серы впервые получены *ab initio* вращательные центробежные постоянные до восьмого порядка включительно.
3. Впервые систематически моделированы колебательно-вращательный спектр молекулы диоксида серы при помощи предлагаемого подхода.
4. Впервые применена аналитическая формула теории возмущений Релея Шредингера (ТВРШ) высокого порядка в вырожденном случае для описания колебательных состояний линейных молекул.
5. Впервые показано, что расходящийся ряд ТВРШ и его суммирование с помощью кватерничного аппроксиманта Паде-Эрмита дает качественную структуру резонанса линейных молекул; именно,

впервые продемонстрирован теоретический аргумент существования межполиадных резонансов, установленных ранее только эмпирическим образом.

Практическая значимость. Разработанная программа в качестве основного результата представленной работы позволяет не только априорно исследовать колебательно-вращательные состояния и соответствующий спектр малоатомных молекул при помощи теории возмущений высокого порядка, но и предоставляет возможность верифицировать полученные эмпирическим образом спектроскопические параметры и дополнить опущенные спектральные переходы. Более того, разработанный теоретический подход позволяет исследовать молекулы типа ассиметричного волчка с большим числом атомов и с более низкой симметрией. Ресуммирование расходящихся рядов ТВРШ и анализ их сингулярности предоставляет теоретический подход априорно определить резонансную структуру колебательных состояний молекул произвольного типа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенный теоретический аппарат нормального упорядочения лестничных операторов углового момента и его использование в рамках численно-аналитической операторной теории возмущений представляет эффективную систематическую вычислительную стратегию для моделирования колебательно-вращательных спектров и предсказания параметров эффективного гамильтониана вплоть до шестого порядка теории для полужестких молекул типа ассиметричного волчка.
2. Определение вероятностей переходов между колебательно-вращательными состояниями может быть эффективно реализовано с использованием нормально-упорядоченных произведений лестничных операторов углового момента и функций Вигнера.
3. Высокая эффективность разработанного подхода доказана расчётом параметров эффективного гамильтониана в A-редукции для на примере молекулы оксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ основного состояния, первой и вторых полиад вплоть до октичных параметров, при этом использование неэмпирических молекулярных постоянных на уровне MP2/aug-cc-pVQZ обеспечивает согласие с экспериментальными данными со средними относительными отклонениями

не хуже 1.5% для квартичных, 10% для секстичных и 50% для октичных постоянных.

4. Реализация теории возмущений в вырожденном случае с анализом сингулярности расходящихся рядов ТВРШ колебательных состояний линейной молекулы ацетилена с использованием квартичные силовое поле CCSD(T) подтверждает априорно ранее установленную экспериментально резонансную структуру, включая межплладные резонансы, обнаруженные в высоковозбужденной части спектра.

Достоверность реализации метода контактных преобразований подтверждается количественным согласием теоретических значений полученных спектроскопических параметров эффективного гамильтониана с экспериментально установленными значениями, а также согласием вычислительных нами колебательно-вращательных лайн-листов с лайн-листом в международной базе данных Nitran. Верность реализации ТВРШ колебательных состояний линейных молекул и их ресуммирования обеспечивается сравнением полученных энергий с вариационным методом. Предсказанные резонансы согласуются с литературными экспериментальными источниками.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международной конференции: The 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, Czech Republic, 2022).

Личный вклад. Все приведенные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Все приведенные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором выведены и проверены математические формулы, проанализированы источники экспериментальных данных и систематизированы полученные результаты. Автор самостоятельно или совместно с соавторами публикаций выполнил теоретические исследования, обработал и проанализировал полученные результаты. Теоретическое исследование формализма нормального упорядочения операторов углового момента и функций Вигнера проведено совместно с Д.В. Миллионщиковым. Постановка и реализация задачи применения колебательного метода ресуммирования в вырожденном случае

выполнена совместно с С.В. Краснощековым. Автор принял определяющее участие в постановке задачи, создании и верификации программных кодов для реализации расчетов на основе операторной теории возмущений и методов ресуммирования, а также провел полный анализ полученных результатов путем сравнения с экспериментальными данными. Подготовка к публикациям всех полученных результатов по материалам работы проводилась совместно с соавторами. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 7 статьях общим объемом 8 печатных листов, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена теоретическим методам, применяемым в ходе работы. Рассматриваются основная формулировка теории колебания-вращения полужестких молекул, метода контактных преобразований (теории возмущений) и эффективного гамильтониана в результате применения метода вращательной редукции. Описываются разные схемы классификации порядка малости членов гамильтониана в рамках метода контактных преобразований и соответствующий выбор генераторов контактных преобразований. Особенностью рассматриваемых задач является роль расчёта воспроизведенных (вращательных) коммутаторов, которые были учтены за долгое время только частично или приближенно и необходимы в рамках теории возмущений высокого порядка (4-го и выше) ^{1 2 3}.

¹Watson J. K. // J. Mol. Struct. - 2005. - V. 742. - P. 91-98.

²Watson J. K. // J. Mol. Struct. -2006. - V. 795. - P. 263-270.

³Aliev M., Watson J. K. // J. Mol. Spectrosc. - 1976. - V. 61. - P. 29-52.

Для решения рассматриваемых задачи на первом этапе при помощи метода математической индукции было предложено нормальное упорядочение операторов углового момента:

$$: J_z^a J_+^b J_-^c J_z^d J_+^e J_-^f : = \sum_{k=0}^d \binom{d}{k} (c-b)^k \sum_{m=0}^e \binom{e}{m} \frac{c!}{(c-m)!} \sum_{l=0}^{m \leq e} s(m, l) \times \\ \times \sum_{r=0}^l (-2)^r \binom{l}{r} (2b-c+e)^{l-r} J_z^{a+d-k+r} J_+^{b+e-m} J_-^{c-m+f},$$

где $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!}$ – биномиальный коэффициент; $s(m, l)$ – число Стирлинга первого рода.

На втором этапе было предложено нормальное упорядочение операторов угловых моментов и функции Вигнера, возникающих в ходе реализации метода контактных преобразований для оператора дипольного момента:

$$J_z^a J_+^b J_-^c \cdot D_{0, \varepsilon=0, \pm 1}^1 = \sum_{\theta=-1}^1 (-\sqrt{2})^{\varepsilon+\theta} D_{0, \theta}^1 (J_z + \theta)^a \times \\ \times \sum_{k=-1}^{\min\{\varepsilon, \theta\}} 2^{-k} \binom{c}{\varepsilon-k} \binom{b}{\theta-k} J_+^{b-\theta+k} J_-^{c-\varepsilon+k}.$$

Предложенные формулы позволяет провести алгебраический расчёт коммутаторов, возникающих в ходе реализации метода контактных преобразований. На их основе было предложено нормальное упорядочение гамильтониана и дипольного момента и построен алгоритм позволяющий провести эффективное численно-аналитическое решение задачи.

В конце первой главы представлен общий принцип проведения вращательной редукции в нормально-упорядоченном представлении преобразованного гамильтониана.

Вторая глава посвящена колебательному методу ресуммирования, применяемым в анализе колебательных резонансов молекул. Рассматриваются метод теории возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) и его перспектива в теории полиады колебательно-вращательной спектроскопии. Для применения описываемого метода в общем случае, в том числе в исследовании молекул высокой симметрии (например линейных молекул и молекул типа симметричного и сферического волчка), необходимо исследовать теорию возмущений Релея-Шредингера в вырожденном случае.

В данной главе разработана рекуррентная формула ТВРШ в вырожденном случае:

$$\begin{aligned}
 E_{n,\alpha}^{(i)} &= \langle \Psi_{n,\alpha}^{(0)} | V | \Psi_{n,\alpha}^{(i-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{i-1} E_{n,\alpha}^{(k)} \langle \Psi_{n,\alpha}^{(0)} | \Psi_{n,\alpha}^{(i-k)} \rangle \\
 &= \sum_{m \neq n, \beta} \langle \Psi_{n,\alpha}^{(0)} | V | \Psi_{m,\beta}^{(0)} \rangle C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i-1)} - \sum_{k=2}^{i-1} \sum_{\beta} E_{n,\alpha}^{(k)} \overline{C_{n,\beta,\alpha}^{(0)}} C_{n,n,\beta,\alpha}^{(i-k)}
 \end{aligned}$$

для каждого порядка энергий и

$$\begin{aligned}
 C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i)} &= (E_{m,\beta}^{(0)} - E_{n,\alpha}^{(0)})^{-1} \\
 &\times \left[\sum_{j=1}^{i-1} E_{n,\alpha}^{(j)} C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i-j)} - \sum_{l \neq n, \gamma} \langle \Psi_{m,\beta}^{(0)} | V | \Psi_{l,\gamma}^{(0)} \rangle C_{l,n,\gamma,\alpha}^{(i-1)} \right]
 \end{aligned}$$

для разложений волновых функций. Где $C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i)} = \langle \Psi_{m,\beta}^{(0)} | \Psi_{n,\alpha}^{(i)} \rangle$. Черта сверху обозначает комплексно-сопряженное значение коэффициента. В отличие от условия промежуточной нормировки в невырожденном случае, данные коэффициенты должны быть определены путем решения следующих уравнений:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\gamma} \overline{C_{n,\beta,\gamma}^{(0)}} C_{n,n,\gamma,\alpha}^{(i-1)} &= (E_{n,\alpha}^{(1)} - E_{n,\beta}^{(1)})^{-1} \quad (1) \\
 &\times \left[\sum_{m \neq n, \gamma, \delta} \overline{C_{n,\beta,\gamma}^{(0)}} C_{m,n,\delta,\alpha}^{(i-1)} \langle \psi_{n,\gamma}^{(0)} | V | \Psi_{m,\delta}^{(0)} \rangle \right. \\
 &\left. - \sum_{k=2}^{i-1} E_{n,\alpha}^{(k)} \sum_{\gamma} \overline{C_{n,\beta,\gamma}^{(0)}} C_{n,n,\gamma,\alpha}^{(i-k)} \right]
 \end{aligned}$$

для $i = 2, 3, \dots$ и $\alpha, \beta = 1, \dots, g$.

Применение полученных формул позволяет получить ряды теории возмущений произвольного порядка, требуемые в колебательном методе ресуммирования на следующем этапе.

Далее в данной главе рассматриваются основные аспекты метода ресуммирования, в том числе причина расходимости рядов ТВРШ ввиду сингулярности, теорема Каца, теорема Дарбу и определение ашпроксиманта Паде-Эрмита. Рассмотренные математические концепции были продемонстрированы при помощи сингулярной точки в двухуровневой системе (рисунки 1).

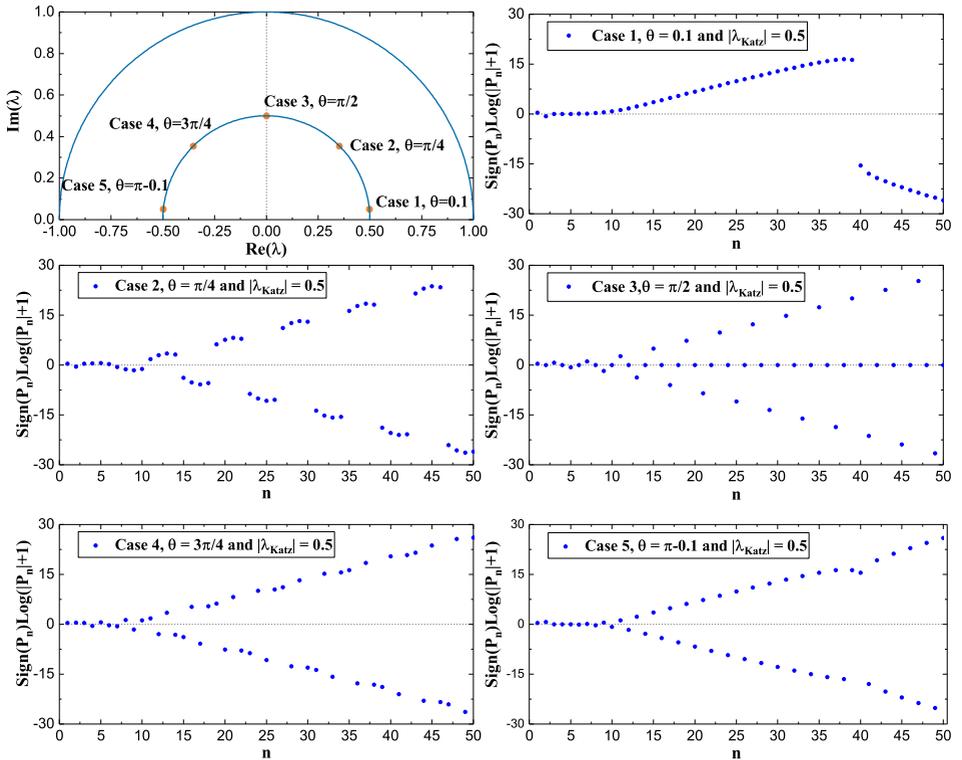


Рис. 1 — Различные типы расходящихся рядов в логарифмическом масштабе для двумерной модели.

В третьей главе обсуждается тестовой расчёт метода контактных преобразований на основе построенных *ab initio* локальных поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента для молекулы диоксида серы. Вычислены эффективные спектроскопические постоянные как для основного, так и для возбужденных колебательных состояний. Силовые постоянные, геометрия, гармонические частоты ω_k , а также вращательные постоянные B_α были получены из квантовохимического расчёта на уровне теории MP2/aug-cc-pVQZ с применением аналитических вторых производных электронной энергии. Для обработки гамильтониана Ватсона было использовано 2, 4 и 6 контактных преобразований, обозначенных как CVPT2, CVPT4 и CVPT6 соответственно.

Проведено сравнение полученных спектроскопических постоянных с теоретическими и экспериментальными значениями, опубликованными в

литературе. В таблице 1 представлены параметры эффективного гамильтониана вплоть до октичных (вращательные постоянные, квартичные, секстичные и октичные параметры центробежного искажения) для основного колебательного состояния, полученные в результате расчета в 2-ом, 4-ом и 6-ом порядках приближений и представленные в результате работ Вудса (Woods⁴), Мартина (Martin⁵), и рассчитанные при помощи программного пакета Gaussian09. Показано также три набора экспериментальных значений из работы Фло и Лафферти⁶, Мюллером и Брюнкенем⁷ и Улениковым^{8 9}.

В таблице 2 представлены параметры эффективного гамильтониана колебательно-возбужденных состояний, полученные в результате расчета 6-го порядка теории возмущений, а также соответствующие экспериментальные значения.

Полная реализация метода контактных преобразований, представленная в первой главе, позволяет численно рассчитать колебательные поправки к квартичным и секстичным параметрам центробежного искажения, поэтому полученные результаты находятся в высокой степени согласии как с теоретическим, так с экспериментально установленными значениями. При помощи 2-кратно преобразованного эффективного оператора дипольного момента вычислены волновые числа и интенсивности колебательно-вращательных переходов и проведено сравнение полос переходов с экспериментальными данными. На рисунке 2 представлены расчетные и экспериментальные списки линий ν_2 полосы исследуемой молекулы. Полученные результаты находятся в качественном согласии с экспериментально установленными значениями.

Эти результаты позволяют заключить правильность и эффективность предложенной реализации и построенного алгоритма метода контактных преобразований.

⁴Pak Y., Woods R. C. // J. Chem. Phys. - 1996. - V. 104. - P. 5547-5554.

⁵Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R. // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 108. - P. 676-691.

⁶J. Flaud, et al. // J. Mol. Spectrosc. - 1993. - V. 160. - P. 272-278.

⁷Müller H. S., Brünken S. // J. Mol. Spectrosc. - 2005. - V. 232. - P. 213-222.

⁸O.N. Ulenikov, et al. // JQSRT. - 2013. - V. 130. - P. 220-232.

⁹O.N. Ulenikov, et al. // JQSRT. - 2018. - V. 210. - P. 141-155.

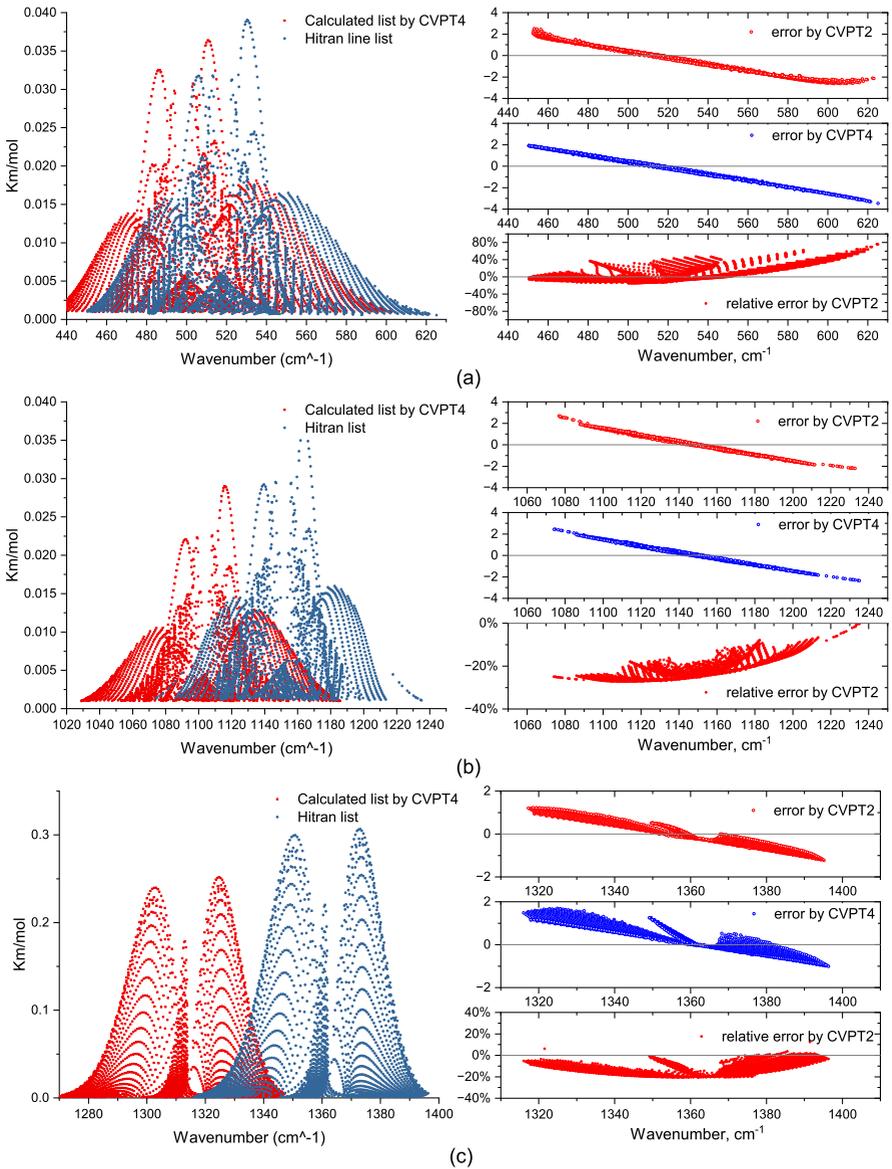


Рис. 2 — Списки линий, рассчитанные на CVPT4 уровне и взятые из базы данных Хитрана (слева); Погрешности волновых чисел колебательно-вращательных переходов на CVPT2/CVPT4 уровнях, и относительные ошибки для интенсивности переходов (справа) для ν_2 полосы (а), ν_1 — полосы (б) и ν_3 полосы (с), соответственно.

Таблица 1 — Расчетные и экспериментально-определенные А-редуцированные центробежно-деформационные постоянные основного колебательного состояния молекулы диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

	Теор. CVPT2	Теор. CVPT4(V)	Теор. CVPT4(R)	Теор. CVPT6(R)	Теор. Вудс ¹	Теор. VPT2 ²	Теор. Мартин ³	Эксп. Флауд ⁴	Эксп. Мюллер ⁵	Эксп. Улеников ⁶
A	1.965746	1.966047	1.966113	1.966131	1.964510	1.965745	2.021807	2.027354	2.027354	2.027354
B	0.334830	0.334854	0.334838	0.334837	0.341780	0.334829	0.345621	0.344174	0.344174	0.344174
C	0.285412	0.285430	0.285419	0.285418	0.291130	0.285413	0.295164	0.293527	0.293527	0.293527
$10^6 * \Delta_J$	0.2223	0.2227	0.2231	0.2232	0.2170	0.2223	0.2195	0.2206	0.2205	0.2205
$10^6 * \Delta_{JK}$	-3.7853	-3.8700	-3.8845	-3.8902	-3.6390	-3.7853	-3.8133	-3.9011	-3.9012	-3.9012
$10^6 * \Delta_K$	79.7979	83.8746	83.9041	84.0923	75.7690	79.7979	82.1549	86.4070	86.4037	86.4015
$10^6 * \delta_J$	0.0569	0.0570	0.0572	0.0572	0.0570	0.0569	0.0563	0.0567	0.0567	0.0567
$10^6 * \delta_K$	0.7570	0.7176	0.8386	0.8413	0.7270	0.7493	0.7533	0.8456	0.8463	0.8463
$10^{12} * H_J$		0.3801	0.3803	0.3859		0.3801	0.3776	0.3821	0.3759	0.3746
$10^{12} * H_{JK}$		-0.1549	-0.1247	1.3860		-0.1412	-0.3947	1.3250	1.1600	1.1603
$10^{12} * H_{KJ}$		-597.9326	-598.3840	-647.5335		-597.9722	-595.8812	-649.4890	-649.3600	-649.6069
$10^{12} * H_K$		10772.9094	10773.5277	11986.1209		10772.8803	11050.0867	12412.9000	12375.0000	12360.4280
$10^{12} * h_J$		0.1849	0.1850	0.1875		0.1849	0.1825	0.1831	0.1829	0.1830
$10^{12} * h_{JK}$		0.1181	-0.4181	-0.2406		0.0510	0.1629	-0.3787	-0.2300	-0.2430
$10^{12} * h_K$		479.7810	480.5198	556.6921		468.9422	477.7218	557.9130	567.0000	567.9872
$10^{17} * L_J$				-0.1254			-0.1201	-0.3099	-0.1160	-0.1104
$10^{17} * L_{JK}$				0.6358			-0.9507	-12.0140	-0.8800	-0.9951
$10^{13} * L_{JK}$				-0.0943			-0.0811	0.0073	-0.1090	-0.1097
$10^{12} * L_{KKJ}$				0.1571			0.1460	0.1445	0.1800	0.1808
$10^{11} * L_K$				-0.2168			-0.2097	-0.2767	-0.2650	-0.2609
$10^{18} * l_J$				-0.6251			-0.5971		-0.5970	-0.6076
$10^{17} * l_{JK}$				-0.1656			-0.3903		-0.2000	
$10^{14} * l_{KJ}$				0.3251			0.2502		0.2700	0.2544
$10^{12} * l_K$				-0.2278			-0.2318		-0.3200	-0.3192

1. Pak Y., Woods R. C. // J. Chem. Phys. - 1996. - V. 104. - P. 5547-5554.
2. Рассчитано на уровне теории MP2/aug-cc-pVQZ в программе Гауссиан09.
3. Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R. // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 108.- P. 676-691.
Watson J. K. // J. Mol. Struct. - 2006. - V. 795. - P. 263-270.
4. J. Flaud, et al. // J. Mol. Spectrosc. - 1993. - V. 160. - P. 272-278.
5. Müller H. S., Brünken S. // J. Mol. Spectrosc. - 2005. - V. 232. - P. 213-222.
6. O.N. Ulenikov, et al. // JQSRT. - 2013. - V. 130. - P. 220-232.

Таблица 2 — Расчетные и экспериментально-определенные A-редуцированные центробежно-деформационные постоянные колебательно-возбужденных состояний молекулы диоксида серы S³²O₂¹⁶

E_v	ν_1			ν_2			ν_3			$2\nu_2$		
	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников ^a	RME	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников ^b	RME	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников ^a	RME	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников ^a	RME
E_v	1103.8372	1151.6858	4.15%	498.4523	517.8726	3.75%	1313.9836	1362.0603	3.53%	996.3700	1035.1500	3.75%
A	1.9680	2.0284		2.0041	2.0666		1.9476	2.0066		2.0434	2.1077	
B	0.3332	0.3425		0.3349	0.3443		0.3337	0.3430		0.3349	0.3443	
C	0.2842	0.2923	2.82%	0.2849	0.2930	2.84%	0.2842	0.2923	2.81%	0.2843	0.2925	2.85%
$10^6 * \Delta_J$	0.2225	0.2193		0.2237	0.2210		0.2250	0.2234		0.2243	0.2216	
$10^6 * \Delta_{JK}$	-3.9351	-3.9052		-4.0582	-4.0713		-3.9007	-3.9212		-4.2301	-4.2550	
$10^6 * \Delta_K$	85.6205	87.7853		93.0215	95.8135		82.7821	84.8702		102.6225	106.3102	
$10^6 * \delta_J$	0.0570	0.0568		0.0576	0.0571		0.0580	0.0572		0.0580	0.0574	
$10^6 * \delta_K$	0.8406	0.8463	1.14%	1.0295	1.0354	1.20%	0.8461	0.8542	1.21%	1.2308	1.2385	1.36%
$10^{12} * H_J$	0.3858	0.3711		0.3881	0.3790		0.3956	0.3831		0.3903	0.3733	
$10^{12} * H_{JK}$	1.4026	1.1603		4.4299	4.3610		1.4080	1.1603		7.7617	7.9840	
$10^{12} * H_{KJ}$	-661.3817	-656.7380		-738.8298	-756.3200		-641.5943	-651.5550		-831.0199	-864.4971	
$10^{12} * H_K$	12321.5129	12726.1400		14323.0665	15377.3000		11740.1884	12029.8400		16660.6181	18291.8000	
$10^{12} * h_J$	0.1871	0.1845		0.1888	0.1826		0.1919	0.1849		0.1900	0.1835	
$10^{12} * h_{JK}$	-0.3357	-0.2430		-0.7588	-0.6330		-0.2173	-0.2430		-1.3066	-1.3097	
$10^{12} * h_K$	560.9015	567.9872	9.93%	729.5303	751.7700	5.62%	557.3187	577.2890	6.63%	917.6415	954.9630	3.98%
$10^{17} * L_J$	-0.1254	-0.1104		-0.1254	-0.1608		-0.1253	-0.1017		-0.1254	-0.0957	
$10^{17} * L_{JK}$	0.6011	-0.9951		1.4785	2.8400		1.2757	-0.9951		2.4525	-7.1900	
$10^{13} * L_{JK}$	-0.0963	-0.1104		-0.1106	-0.1651		-0.0922	-0.1097		-0.1284	-0.1993	
$10^{12} * L_{KKJ}$	0.1577	0.1868		0.1616	0.2385		0.1566	0.1750		0.1664	0.2966	
$10^{11} * L_K$	-0.2168	-0.2714		-0.2171	-0.4024		-0.2168	-0.2494		-0.2174	-0.4789	
$10^{18} * l_J$	-0.6251	-0.6076		-0.6251	-0.5040		-0.6248	0.6076		-0.6251	-0.6919	
$10^{17} * l_{JK}$	-0.1470			-0.0550	-4.5700		0.3054			0.0253	-0.2400	
$10^{14} * l_{KJ}$	0.3174	0.2849		0.4500	0.6240		0.3570	0.2544		0.5933	0.2730	
$10^{12} * l_K$	-0.2341	0.3250	35.48% ^c	-0.2637	-0.4857	32.99% ^c	-0.2192	-0.3151	19.49% ^c	-0.3019	-0.5895	48.69% ^c

a. O.N. Ulenikov, et al. // JQSRT. - 2013. - V. 130. - P. 220-232.

b. O.N. Ulenikov, et al. // JQSRT. - 2018. - V. 210. - P. 141-155.

c. L_{JK} и l_{JK} были исключены.

В четвертой главе приведено исследование резонансного эффекта линейной молекулы ацетилена при помощи колебательного метода ресуммирования и построенной ТВРШ в вырожденном случае. Рассмотрен численный метод построения аппроксиманта Паде-Эрмита и проведены расчёты теории возмущений Релея-Шредингера и их ресуммирование для колебательных состояний молекулы ацетилена.

На первом этапе с использованием неэмпирических силовых постоянных молекулы ацетилена построены ряды ТВРШ. Показано, что часть рядов колебательных состояний носит противоположные знаки (рисунок), что демонстрирует резонансному эффекту соответствующих состояний.

На следующем этапе при помощи кватерного аппроксиманта Паде-Эрмита проведен сингулярный анализ рядов ТВРШ и показано соответствие между точками Каца и колебательными резонансами молекулы ацетилена. Полученные сингулярные точки представлены в тексте диссертации.

Из анализа было установлено соответствие между сингулярными точками и всеми колебательными резонансами молекулы ацетилена, в том числе изгибные и растяженный резонанс Дарлинга-Деннисона, растяженно-изгибные резонансы, а также межполиадные резонансы ¹⁰.

На основе колебательной теории ресуммирования и теории возмущений Релея-Шредингера построенный высокочувствительный и эффективный метод предоставляет априорный метод для предсказания наличия резонансов в молекуле произвольного типа.

В заклЮчении приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Разработан математический аппарат на основе нормально-упорядоченных операторов угловых моментов и D функции Вигнера, позволяющий эффективно реализовывать метод контактных преобразований (КП) гамильтониана Ватсона и оператора дипольного момента полужестких молекул типа асимметричного волчка.

¹⁰B. Amyay, et al. // J. Mol. Spectrosc. - 2011. - V. 267. - P. 80-91.

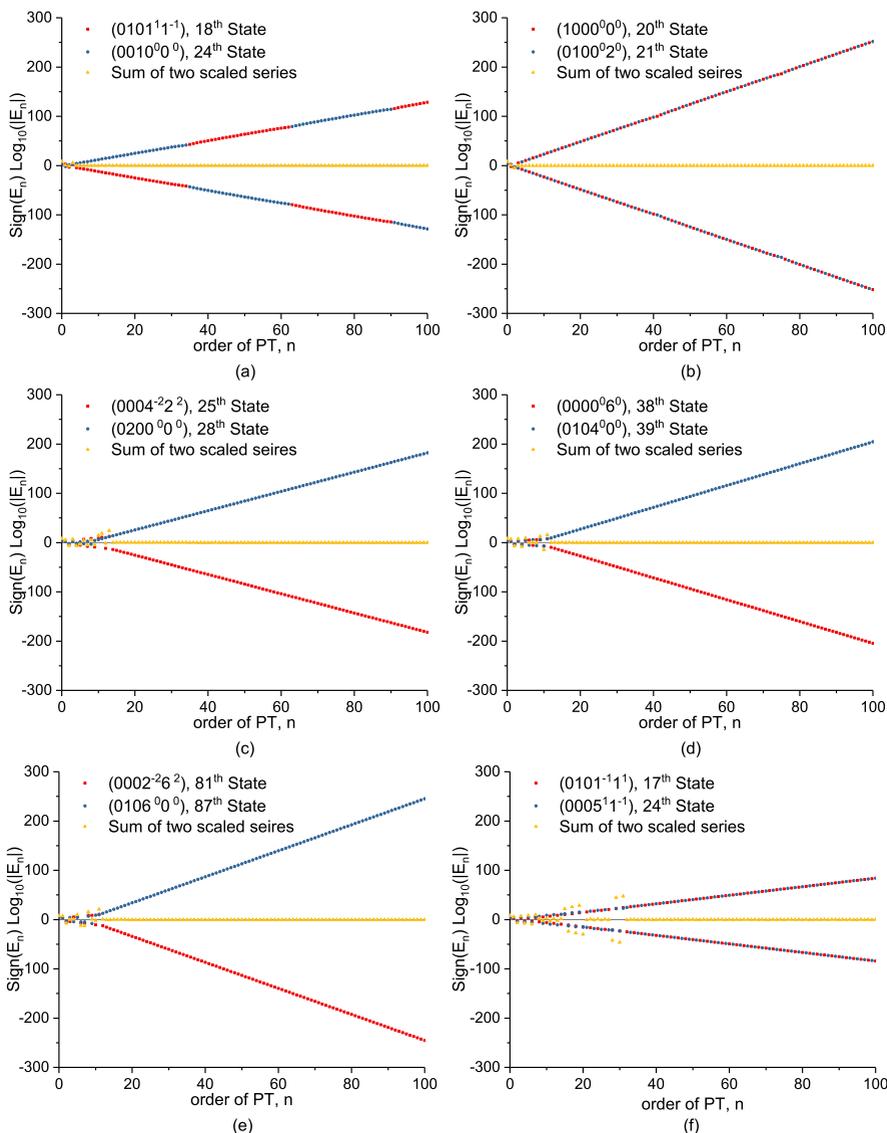


Рис. 3 — Антизнаковый ряд Рэлея–Шрёдингера резонирующих состояний для молекулы ацетилена: (а) резонанс $K_{3/245}$, (б) резонанс $K_{1/255}$, (в) новый резонанс $K_{22/444455}$, (г)-(д) резонанс $K_{24444/555555} = K_{2/55} + 2K_{44/55}$, (е) новый резонанс $K_{2/4444}$. Абсцисс соответствует порядку ТВРШ, ординат — $\text{sign}(E_n) \log_{10}(|E_n|)$.

2. Разработан алгоритм для эффективной реализации КП и моделирования колебательно-вращательных спектров, а также предсказания параметров эффективного гамильтониана вплоть до шестого порядка теории возмущений.
3. Разработана рекуррентная формула теории возмущений Релея-Шредингера в наличии вырождения, позволяющая получить ряды теории возмущений произвольного порядка для линейных молекул, молекул типа симметричного и сферического волчка.
4. Проиллюстрировано поведение расходимости рядов ТВРШ в зависимости от положения сингулярной точки на комплексной плоскости с помощью предложенной двумерной системы.
5. На примере трехатомной молекулы диоксида серы было предсказаны редуцированные вращательные параметры эффективных гамильтониана вплоть до октичных включительно для трех фундаментальных полос и слабой полосы $2\nu_2$ при помощи разработанного математического аппарата и эффективного алгоритма для реализации метода контактных преобразований. При этом использование неэмпирических молекулярных постоянных на MP2/aug-cc-pVQZ уровне обеспечивает соответствие с экспериментальными данными со средними относительными отклонениями не хуже 1.5% для квартичных, 10% для секстичных и 50% для октичных постоянных. Моделированы списки линий диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в соответственных частотных интервалах. Полученные списки линий были проанализированы сравнением с использованием данных из международной базы Хитрана.
6. Были исследованы поведение рядов ТВРШ и сингулярная структура колебательных состояний линейной молекулы ацетилена $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ с использованием неэмпирического квартичного силового поля. С помощью разработанного метода теоретически подтверждена резонансная структура линейной молекулы ацетилена, определенная ранее в ходе эксперимента, и предсказаны межполиадные резонансы, возникающие в высоковозбужденной области ИК-спектра молекулы ацетилена.

Список опубликованных по теме диссертации работ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. **Chang X.**, Efremov I. M., Millionshchikov D. V., Krasnoshchekov S. V. Normal Ordering of the Angular Momentum Cylindrical Ladder Operators and their Products with Wigner D-functions // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158. – P. 104802. – **JIF: 4.304 WoS**
2. **Chang X.**, Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Vibrational resonance analysis of linear molecules using resummation of divergent rayleigh–schrodinger perturbation theory series // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 288. – P. 122071. – **JIF: 4.831 WoS**
3. **Chang X.**, Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Fundamental studies of vibrational resonance phenomena by multivalued resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series: deciphering polyad structures of three H₂¹⁶O isotopologues // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, № 11. – P. 6655–6675. – **JIF: 3.945 WoS**
4. Krasnoshchekov S. V., Egor O. D., **Chang X.** Hypoflorous acid (HOF): A molecule with a rare (1, -2, -1) vibrational resonance and (8,3,2) polyad structure revealed by padé-hermite resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2021. – Vol. 268. – P. 107620. – **JIF: 2.342 WoS**
5. **Chang X.**, Krasnoshchekov S. V., Pupyshev V. I., Millionshchikov D. V. Normal ordering of the su(1, 1) ladder operators for the quasi-number states of the morse oscillator // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. – 2020. – Vol. 384, № 19. – P. 126493–1–126493–8. – **JIF: 2.707 WoS**
6. Краснощеков С. В., Добролюбов Е. О., **Чан С.** Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсиллена // Оптика и спектроскопия. –

2020. – Т. 128, № 12. – С. 1795–1805. – **Импакт-фактор РИНЦ: 0.853**

7. Krasnoshchekov S. V., **Chang X.** Ladder operators for morse oscillator and a perturbed vibrational problem // International Reviews in Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 38, № 1. – P. 63–113. – **JIF: 7.478**
WoS

Чан Сюаньхао

Систематические неэмпирические прямые методы описания
колебательно-вращательных состояний полужестких молекул
на основе методов возмущений

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать 01.05.2023. Заказ №

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 70 экз.

Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова
119192 Москва, Ломоносовский проспект 27.